

Síntese e caracterização de vidros aluminoborato de  
bário dopados com  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  e  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  para  
aplicações como fonte de luz branca artificial

**Geysa Negreiros Carneiro**

Universidade Estadual do Norte Fluminense  
Darcy Ribeiro – UENF

Campos dos Goytacazes  
Setembro, 2018

Síntese e caracterização de vidros aluminoborato de bário dopados com  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  e  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  para aplicações como fonte de luz branca artificial

**Geysa Negreiros Carneiro**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutora em Ciências Naturais.

**Orientador:**  
Juraci Aparecido Sampaio

Campos dos Goytacazes  
Setembro, 2018

## FICHA CATALOGRÁFICA

UENF - Bibliotecas

Elaborada com os dados fornecidos pela autora.

C289

Carneiro, Geysa Negreiros.

Síntese e caracterização de vidros aluminoborato de bário dopados com Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para aplicações como fonte de luz branca artificial / Geysa Negreiros Carneiro. - Campos dos Goytacazes, RJ, 2018.

137 f. : il.

Bibliografia: 125 - 137.

Tese (Doutorado em Ciências Naturais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciência e Tecnologia, 2018.

Orientador: Juraci Aparecido Sampaio.

1. Vidro borato. 2. Vidro aluminoborato de bário. 3. Terras raras. 4. Luminescência. 5. Luz branca artificial. I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. II. Título.

CDD - 500


Síntese e caracterização de vidros aluminoborato de bário dopados com  $Dy_2O_3$ ,  $Tm_2O_3$  e  $Eu_2O_3$  para aplicações como fonte de luz branca artificial

**Geysa Negreiros Carneiro**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutora em Ciências Naturais.

Aprovada em 06 de setembro de 2018.

Comissão Examinadora:



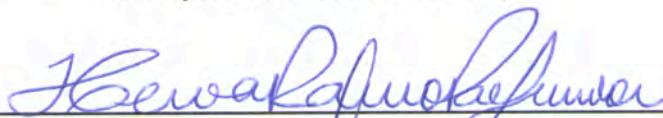
---

Juraci Aparecido Sampaio – UENF  
(Orientador)



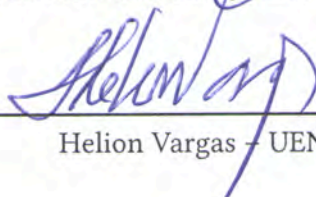
---

Maria José Valenzuela Bell – UFJF



---

Herval Ramos Paes Junior – UENF



---

Helion Vargas – UENF

À minha Família. Meus pais  
(Maria Iolanda e José Isidoro),  
meus irmãos (Saulo, Daiana,  
Sérgio e Vitória) e meus avós  
(Maria do Carmo e Cosmo  
Vidal).

# Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus que nunca me desamparou, foi meu auxílio bem presente.

A minha família a qual dedico esta tese.

Ao Professor Dr. Juraci Aparecido Sampaio pela confiança, orientação e por ter aceito este desafio.

Ao Professor Dr. Helion Vargas pelo apoio e preocupação durante o doutorado.

Ao Professor Dr. Marcelo Gomes pelas dicas preciosas sobre Física Quântica que foram bem vindas para a discussão de alguns resultados desta Tese.

À Professora Dr<sup>a</sup>. Denise pela paciência em ter me ensinado a obter os difratogramas de raios X.

Ao Professor Dr. Juraci Aparecido Sampaio e ao Professor Dr. Leonardo Mota pela base com o aprendizado na escrita em *LaTeX*.

Aos técnicos do LCFis Rosana, Israel e Luiz que de alguma forma se preocuparam com meu trabalho, em especial ao Luiz pela disponibilidade e alegria em ajudar, mesmo quando não era sua função.

Ao Silvio, técnico do LAMAV, pelas medidas de Micro Dureza Vickers.

Ao técnico do LCQui, Marcelo Matias, pelas medidas de transmitância óptica e Absorbância.

A dona Celí pelos conselhos e conversas agradáveis pelos corredores.

Ao Ilício por todo amor e por ter sido meu psicólogo.

Aos colegas do laboratório e do PPGCN pela amizade: Ellen, Elaine, Liana, Clébio, Francine, Karoline, Sônia, Nathan, Fernanda, Samylla, Marcenilda, Daniel, Thallis, Kariny e Guilherme. Obrigada pelas conversas, compreensão e por me fazer rir nos dias cinzentos.

Aos amigos que fiz fora dos muros da universidade e vou levar para o resto da vida: Jéssika, Márcia, Bendita e Luciano.

À Capes e a Faperj pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos que contribuíram para a realização desta tese, seja de forma direta ou indireta, o meu muito obrigada!

Aquilo que nós mesmos  
escolhemos é muito pouco: a  
vida e as circunstâncias fazem  
quase tudo.

*J. R. R. Tolkien*

## Resumo

Nesta tese, vidros aluminoboratos de bário (BBA) dopados e codopados com os íons  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Dy}^{3+}$  foram produzidos pelo método convencional de fusão e resfriamento com o objetivo de produzir vidros como fonte de luz branca artificial. Inicialmente, foram preparadas 22 composições do vidro base aluminoborato de bário e dessas somente cinco não apresentaram higroscopicidade. Os vidros não higroscópicos,  $(71 - x)\text{B}_2\text{O}_3:(20 + x)\text{BaO}:9\text{Al}_2\text{O}_3$  com  $x = 0, 5, 10, 15$  e  $20$  (% mol), apresentaram alta transparência, cerca de 80%, na região do visível e infravermelho próximo. Os padrões de difração de raios X não apresentaram picos de cristalinidade, mas três halos. À medida que o teor de BaO aumenta de 20 para 40 mol%, a densidade aumenta de 2,82 para 3,696  $\text{g}/\text{cm}^3$  enquanto a dureza Vickers diminui de  $H_V = 5,3$  para 4,2 GPa. As curvas de FTIR indicam três regiões principais referentes às unidades B-O-B,  $\text{BO}_4$  e  $\text{BO}_3$ . O índice de refração medido a 546 nm variou de 1,5611 a 1,6371, enquanto que  $dn/dT$  permaneceu quase constante, isto é,  $1,69 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ . A difusividade térmica obtida pela técnica de lente térmica indicou um decréscimo de 3,4 a  $2,8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  à medida que BaO é adicionado à composição do vidro. Os resultados indicam que a formação de oxigênio não ligados (NBO) na estrutura vítrea desempenha um efeito importante nas propriedades físicas do vidro base. Foi escolhida a composição  $61\text{B}_2\text{O}_3:30\text{BaO}:9\text{Al}_2\text{O}_3$  para dopagem e codopagem de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  e  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Os espectros de fotoluminescência das amostras dopadas apresentaram bandas de emissão na região do visível, correspondendo às transições de  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$  (azul) e  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  (azul) de  $\text{Tm}^{3+}$ , bem como as transições  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$  (azul),  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$  (amarelo) e  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$  (vermelho) de  $\text{Dy}^{3+}$  e as transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4$ ) (laranja e vermelho) de  $\text{Eu}^{3+}$ . A mistura de cores das componentes de luminescência das amostras DyBBA, TmDyBBA e EuDyBBA ficaram próximas a região de cor branca no diagrama de cromaticidade. Conclui-se que a cor da emissão pode ser ajustada alterando as concentrações de  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ . Sob a excitação em 348 nm, as coordenadas de cromaticidade CIE (0,3446; 0,3520) e a temperatura de cor correlacionada (CCT= 4812  $^\circ\text{C}$ ) para a amostra de vidro codopada  $0,25\text{Tm}^{3+}/0,5\text{Dy}^{3+}$  (% mol) ficaram mais próximas da iluminação de luz branca padrão ( $x = 0,3333$ ;  $y = 0,3333$  e CCT= 5180,97  $^\circ\text{C}$ ). Além disso, o tempo de vida referente ao decaimento da emissão em 575 nm para íons de  $\text{Dy}^{3+}$  na presença de  $\text{Tm}^{3+}$  diminuiu de  $640,7 \pm 0,3$  para  $404,5 \pm 0,9 \mu\text{s}$ . O que indica que ocorreu transferência de energia não-radiativa de  $\text{Dy}^{3+}$  para  $\text{Tm}^{3+}$ . Essa transferência de energia foi confirmada na sobreposição dos espectros de emissão e absorção de  $\text{Dy}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ , respectivamente. Para amostras codopadas  $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ , foi possível tornar a emissão de luz branca mais quente, com coordenadas  $x = 0,4753$ ,  $y = 0,3619$  e CCT= 1935  $^\circ\text{C}$  para amostras com 2,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , tornando a iluminação mais favorável para ambientes fechados. O tempo de decaimento da emissão em 575 nm para íons de  $\text{Dy}^{3+}$  na presença de  $\text{Eu}^{3+}$  também diminuiu, indicando transferência de energia não-radiativa de  $\text{Dy}^{3+}$  para  $\text{Eu}^{3+}$ , a diminuição foi de  $640,7 \pm 0,3$  para  $525 \pm 1 \mu\text{s}$ . Estes resultados sugerem que os vidros aluminoboratos de bário dopados unicamente com  $\text{Dy}^{3+}$  e aqueles codopados  $\text{Tm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$  podem ser candidatos promissores para dispositivos de iluminação do estado sólido.



# Abstract

In this thesis, barium aluminoborate glasses (BBA) doped and codoped with the  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$  ions were produced by the conventional melting method and cooling in order to produce glasses as artificial white light source. Initially, we have prepared 22 barium aluminoborate glass compositions and investigated their thermo-optical and structural properties. The non-hygroscopic glass compositions  $(71 - x) \text{B}_2\text{O}_3:(20+x) \text{BaO}:9 \text{Al}_2\text{O}_3$  with  $x = 0, 5, 10, 15,$  and  $20$  (%mol) presented high transparency in the visible to near-infrared region of about 80%. X-ray diffraction patterns have shown no crystalline phase and indicated a structural change feature. As BaO content increases from 20 to 40 mol%, the density increased from 2.82 to 3.696  $\text{g}/\text{cm}^3$  whereas Vickers hardness decrease from  $H_V=5.3$  to 4.2 GPa. The FTIR curves have indicated three main regions concerning B-O-B,  $\text{BO}_4$ , and  $\text{BO}_3$  units. Refractive index measured at 546 nm varied from 1.5611 to 1.6371, whereas  $dn/dT$  remained almost constant i.e.  $1.69 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ . Thermal Diffusivity obtained by thermal lens technique indicated a decreased from 3.4 to  $2.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  as BaO is added to the glass compositions. The results indicate that non-bridging oxygen plays an important effect on glass physical properties. The composition  $61\text{B}_2\text{O}_3:30\text{BaO}:9\text{Al}_2\text{O}_3$  was chosen for doping and co-doping with  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  and  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . The photoluminescence spectra presented emission bands located in the visible region, which are assigned to the  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$  (blue) and  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  (blue)  $\text{Tm}^{3+}$  transitions. In addition, it is also observed the  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$  (blue),  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$  (yellow) and  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$  (red) due to  $\text{Dy}^{3+}$  transitions. In the red-orange region the  $^5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_j$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4$ ) transitions due to  $\text{Eu}^{3+}$  ions are present. The overall color emission of DyBBA, TmDyBBA and EuDyBBA samples were within white color chromaticity diagram region. The emission color can be adjusted by changing the  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  amounts in the glass compositions. The sample that best matched the standard white color is the co-doped  $0.25\text{Tm}^{3+}/0.5\text{Dy}^{3+}$  glass excited at 348 nm, which has presented chromaticity coordinates CIE (0.3446; 0.3520) and correlated color temperature (CCT= 4812  $^\circ\text{C}$ ). It is worth of noting that the emission decay time monitored in the 575 nm emission of  $\text{Dy}^{3+}$  presented a decreasing from  $640.7 \pm 0.3$  to  $404.5 \pm 0.9 \mu\text{s}$  as  $\text{Tm}^{3+}$  is added to the glass composition. Similar feature is observed when  $\text{Eu}^{3+}$  is added as co-dopant. This result is an indication that non-radioactive energy transfer takes places due to energy transfer from  $\text{Dy}^{3+}$  to  $\text{Tm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ . The light emission in co-doped  $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$  samples present a red component which favors the generation of warmer white light, which is envisaged for indoor environments. These results suggest that doped  $\text{Dy}^{3+}$  barium aluminoborate glass and co-doped  $\text{Tm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$  may be promising candidates for solid-state lighting devices.

# Lista de ilustrações

Figura 1.1 – Principais tipos de configurações para geração de luz branca a partir de (a) LED's emissores de luz azul, verde e vermelho, (b) LED emissor de luz azul e fósforo emissor de luz amarela, e (c) LED emissor de luz UV e fósforos emissores de luz azul, verde e vermelha (HAN, 2013). . . . .	2
Figura 2.1 – (a) Rede simétrica e periódica de um cristal e (b) rede não periódica e assimétrica, característica dos materiais vítreos (ZACHARIASEN, 1932).	9
Figura 2.2 – Efeito da temperatura no volume de uma massa fundida de vidro (PAUL, 1990). . . . .	10
Figura 2.3 – Representação bi-dimensional da estrutura de um vidro silicato de sódio (WARREN, 1941) . . . . .	13
Figura 2.4 – Configuração do anel de boroxol (VARSHNEYA, 1993). . . . .	14
Figura 2.5 – Grupos de borato alcalino com menos de 34% mol de álcali (a) grupo boroxol, (b) grupo pentaborato, (c) grupo triborato e, (d) grupo diborato (KROGH-MOE, 1965). . . . .	15
Figura 2.6 – Coeficiente de expansão térmica e densidade de vidros $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ : curva "a", densidade calculada; curva "b", densidade medida; curva "c", coeficiente de expansão térmica medido (GOODING; TURNER, 1934). . .	16
Figura 2.7 – Fração $\text{N}_4$ de $\text{BO}_4$ em vidros boratos alcalinos em função do alcalino ( $\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{K}_2\text{O}$ , $\text{Li}_2\text{O}$ , $\text{Rb}_2\text{O}$ , $\text{Cs}_2\text{O}$ %mol) (BRAY; O'KEEF, 1963). . . . .	17
Figura 2.8 – Contração do lantanídeos representado pelo número atômico em função do raio cristalino para os íons TR (MOELLER, 1975). . . . .	23
Figura 2.9 – Níveis de energia das configurações $4f^n$ dos íons de lantanídeos trivalentes (CARNALL et al., 1989). . . . .	24
Figura 2.10 – Diagrama de níveis de energia ilustrando a hierarquia das interações (DIGONNET, 2001). . . . .	29
Figura 2.11 – Processos de (a) absorção, (b) emissão espontânea e (c) emissão estimulada.	36

Figura 2.12 – Diagrama esquemático para ilustrar os diferentes processos de TE entre dois íons: (a) transferência radiativa ressonante através da emissão de um sensibilizador e reabsorção por um ativador; (b) transferência não-radiativa associada à ressonância entre um sensibilizador e um ativador; (c) TE assistida por fônons; e (d) relaxação cruzada entre dois íons idênticos. S e A denotam sensibilizador e o ativador, respectivamente (HUANG et al., 2013). . . . .	39
Figura 2.13 – Espectro de emissão de vidros fofatos excitados em 353 nm codopados com $\text{Tm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ , variando a concentração de $\text{Tm}^{3+}$ (CHEN et al., 2016).	40
Figura 2.14 – (a) Região de sobreposição entre absorção do túlio $^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{G}_4$ (curva sólida) e emissão do disprósio $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ (curva pontilhada) e; (b) Diagramas de níveis de energia de $\text{Dy}^{3+}$ e $\text{Tm}^{3+}$ após excitação em 353 nm e rotas de TE entre eles. As setas sólidas representam as transições de absorção e emissão de íons terras raras, as setas tracejadas representam as relaxações não-radiativas e as setas curvas tracejadas representam a transferência de energia entre $\text{Dy}^{3+}$ e $\text{Tm}^{3+}$ (CHEN et al., 2016). . . . .	41
Figura 2.15 – Diagrama de nível de energia esquemática dos íons $\text{D}^{3+}$ e $\text{Eu}^{3+}$ e possíveis rotas de TE em fosfóros codopados (DEVAKUMAR; HALAPPA; SHIVAKUMARA, 2017). . . . .	41
Figura 2.16 – Níveis de energia esquemática dos íons $\text{D}^{3+}$ e $\text{Eu}^{3+}$ na matriz de nanocristal $\text{ZrO}_2$ codopado. As setas sólidas representam as transições de absorção e emissão de íons terras raras, as setas tracejadas representam as TE assistida por fônons, para o caso de íons diferentes e/ou relaxação cruzada, para o caso de íons da mesma espécie (DAS; YANG; LU, 2013). . . . .	42
Figura 2.17 – Diagrama de níveis de energia com canais de TE por meio de relaxação cruzada e TE ressonante em vidros fluoborato de cálcio dopado com íons $^{3+}$ (KUMAR et al., 2010). . . . .	43
Figura 2.18 – Comparação da temperatura de cor das lâmpadas elétricas comuns (HAN, 2013). . . . .	44
Figura 3.1 – Programa de temperatura usado para produção das amostras. . . . .	47
Figura 3.2 – Fluxograma das etapas realizadas para a produção de amostras. . . . .	47
Figura 3.3 – Aparato experimental da montagem de luminescência. . . . .	54
Figura 3.4 – Arranjo experimental utilizado para as medidas de tempo de vida. . . . .	55
Figura 3.5 – Esquema da posição geométrica dos feixes de lasers em um modelo de duplo feixe descasado no experimento de lente térmica (SHEN; LOWE; SNOOK, 1992). . . . .	57

Figura 3.6 – Aparato experimental da montagem de Lente Térmica, onde E representam os espelhos, L as lentes convergentes e D os detectores. O ângulo entre os laser de prova e excitação está indicado pelo $\alpha$ . . . . .	58
Figura 3.7 – Posição da cintura do feixe do laser de Argônio em 514 nm. . . . .	59
Figura 3.8 – Posição da cintura do feixe do laser de Hélio-Neônio em 632,8 nm. . . . .	60
Figura 4.1 – Diagrama de fases ternário mostrando as composições testadas para o sistema BaO:B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	62
Figura 4.2 – Amostras do sistema B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :BaO:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> apresentando alta transparência com aproximadamente 2 mm de espessura variando a concentração de BaO. . . . .	63
Figura 4.3 – Difrátogramas de raios X para vidros BBA em função da %molar de BaO. . . . .	64
Figura 4.4 – Deslocamento e redução da intensidade dos halos nos difratogramas de raios X variando a %molar de BaO. . . . .	64
Figura 4.5 – Variação da densidade, volume molar e volume molar de oxigênios em função a concentração de BaO. . . . .	65
Figura 4.6 – Microdureza Vickers em função da concentração de BaO. . . . .	67
Figura 4.7 – Índice de refração do vidro base versus variação da concentração de BaO e variação do comprimento de onda. . . . .	68
Figura 4.8 – Polarizabilidade eletrônica para íons de oxigênio das amostras BBA variando a concentração de BaO. . . . .	69
Figura 4.9 – Ajuste linear da curva do índice de refração em função da temperatura para a amostra 30BBA e dn/dT em função da concentração de BaO. . . . .	70
Figura 4.10 – Transmitância das amostras variando a concentração de BaO na faixa de 200 nm a 1000 nm. . . . .	71
Figura 4.11 – Coeficiente de absorção óptica das amostras variando a concentração de BaO na faixa de 200 nm a 1000 nm. . . . .	71
Figura 4.12 – Transmitância das amostras variando a concentração de BaO na faixa de 2500 nm a 4000 nm. . . . .	72
Figura 4.13 – Espectros de absorbância de amostras com diferentes concentrações de BaO. . . . .	72
Figura 4.14 – Resolução temporal de lente térmica da amostra de vidro 30BBA, com $\lambda_{exc}$ = 514 nm e $\lambda_p$ = 632,8 nm. . . . .	73
Figura 4.15 – Difusividade térmica em função da concentração de BaO das amostras de vidro BBA. . . . .	74
Figura 4.16 – Difrátogramas de raios X em função da variação da concentração de disprósio . . . . .	75
Figura 4.17 – Densidade e volume molar de oxigênios das amostras DyBBA dopadas com diferentes concentrações de Dy <sup>3+</sup> . . . . .	76

Figura 4.18 – Índice de refração em função do comprimento de onda das amostras DyBBA variando a concentrações de Dy <sup>3+</sup> . . . . .	77
Figura 4.19 – Transmitância de todas as amostras DyBBA em função do comprimento de onda na região do (a) UV-Vis-NIR e (b) IV. . . . .	80
Figura 4.20 – Espectro de absorção no UV-Vis-NIR do vidro dopado com 2,5% molar de Dy <sup>3+</sup> . . . . .	81
Figura 4.21 – Coeficiente de absorção óptica com as respectivas transições de todas as amostras DyBBA em função do comprimento de onda. . . . .	81
Figura 4.22 – Espectros de fluorescência do vidro 0,5DyBBA sob excitação de comprimentos de onda distintos, 348 e 386 nm. . . . .	82
Figura 4.23 – Espectros de fluorescência dos vidros DyBBA variando a concentração de Dy <sup>3+</sup> . A inserção mostra a área integrada das intensidades de todas as emissões em função concentração de Dy <sup>3+</sup> . . . . .	83
Figura 4.24 – Emissão predominante de DM em vidros da composição (50 - x)B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20PbO-15MgF <sub>2</sub> -15NaCl-xDy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (x = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 e 2,0 mol%) (RAO et al., 2015). . . . .	84
Figura 4.25 – Diagrama de níveis de energia simplificado de íons de Dy <sup>3+</sup> na matriz de vidro BBA. . . . .	85
Figura 4.26 – (a) Diagrama de cromaticidade CIE2015, com as respectivas coordenadas para os vidros xDyBBA excitados em 348 nm; (b) Imagem amplificada para melhor visualização do conjunto de amostras variando a concentração de Dy <sup>3+</sup> . . . . .	86
Figura 4.27 – Cor da luz emitida pela amostra 0,5DyBBA sob excitação em 348 nm vista a olho nu. . . . .	86
Figura 4.28 – Perfis de tempo de decaimento para emissões em 483 nm e 575 nm do disprósio na matriz vítrea BBA excitado a 348 nm. . . . .	88
Figura 4.29 – Tempo de vida de fluorescência para as amostra DyBBA variando a concentração de Dy <sup>3+</sup> . . . . .	88
Figura 4.30 – Diagrama de nível de energia e possíveis rotas de transferência de energia não radiativa para as amostras DyBBA. Adaptado (KUMAR et al., 2010). . . . .	90
Figura 4.31 – Interseção entre os espectros de absorção e emissão na região de 460 a 500 nm da amostra 2,5DyBBA. . . . .	90
Figura 4.32 – Difrátogramas de raios X em função da variação da concentração de túlio. . . . .	91
Figura 4.33 – Densidade das amostras BBA dopadas com diferentes concentrações de Tm <sup>3+</sup> . . . . .	92
Figura 4.34 – Transmitância das amostras TmBBA em função do comprimento de onda. . . . .	93
Figura 4.35 – Espectro de absorção no UV-VIS do vidro dopado com 2,5% mol de Tm <sup>3+</sup> . . . . .	94

Figura 4.36 – Coeficiente de absorção óptica com as respectivas transições das amostras de vidro TmBBA em função do comprimento de onda. . . . .	95
Figura 4.37 – Espectros de fluorescência dos vidros TmBBA variando a concentração de $Tm^{3+}$ . A inserção mostra a área integrada das intensidades de emissão em função do número de íons por $cm^3$ do $Tm^{3+}$ . . . . .	96
Figura 4.38 – Diagrama de níveis de energia simplificado de íons de $Tm^{3+}$ na matriz de vidro BBA. . . . .	96
Figura 4.39 – (a) Diagrama de cromaticidade CIE2015, com as respectivas coordenadas para os vidros xTmBBA excitados em 356 nm; (b) Imagem ampliada para melhor visualização do conjunto de amostras variando a concentração de $Tm^{3+}$ . . . . .	97
Figura 4.40 – Cor da luz emitida pela amostra 0,5TmBBA sob excitação em 356 nm durante a medida de luminescência. . . . .	97
Figura 4.41 – Transmitância das amostras de vidro TmDyBBA em função do comprimento de onda. . . . .	99
Figura 4.42 – Espectro de absorção no UV-Vis da amostra 1,0TmDyBBA. . . . .	99
Figura 4.43 – Coeficiente de absorção óptica com as respectivas transições das amostras TmDyBBA em função do comprimento de onda. . . . .	100
Figura 4.44 – Espectros de fluorescência dos vidros BBA individualmente dopados e codopados com íons $Tm^{3+}$ e $Dy^{3+}$ com $\lambda_{exc} = 356$ nm para a curva (a) e 348 nm para as curvas (b) e (c). . . . .	101
Figura 4.45 – Espectros de fluorescência dos vidros TmDyBBA variando a concentração de $Tm^{3+}$ . A inserção mostra a razão Y/B das intensidades de emissão integrada em função da concentração de $Tm^{3+}$ nos vidros TmDyBBA. . . . .	102
Figura 4.46 – (a) Diagrama de cromaticidade CIE2015, com as respectivas coordenadas para os vidros xTmDyBBA excitados em 348 nm variando a concentração de $Tm^{3+}$ e mantendo fixo a concentração de $Dy^{3+}$ em 0,5% mol; e (b) Cor da luz emitida pela amostra 0,5TmDyBBA sob excitação em 348 nm vista a olho nu. . . . .	103
Figura 4.47 – Curvas de decaimento das amostras TmDyBBA com $xTm^{3+}/0,5Dy^{3+}$ %mol ( $x= 0; 0,1; 0,25; 0,5$ e $1,0$ ) sob excitação de 348 nm monitorando a emissão em 575 nm. . . . .	105
Figura 4.48 – Tempo de vida de fluorescência das amostras TmDyBBA variando a concentração de $Tm^{3+}$ . . . . .	105

Figura 4.49 – Diagramas de nível de energia do $\text{Dy}^{3+}$ e $\text{Tm}^{3+}$ sob excitação em 348 nm, e possíveis rotas de TE entre eles. As setas sólidas representam as transições de absorção e emissão dos íons terras raras, as setas tracejadas na cor preta representam as relaxações não-radiativas, as setas tracejadas vermelhas representam as transferências de energia entre $\text{Dy}^{3+}$ e $\text{Tm}^{3+}$ . . . . .	106
Figura 4.50 – Região de sobreposição entre emissão do disprósio ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ (curva pontilhada vermelha) e absorção do túlio ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^1\text{G}_4$ (curva sólida). 108	108
Figura 4.51 – Transmitância das amostras de vidro BBA dopadas com diferentes concentrações de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ em função do comprimento de onda. . . . .	109
Figura 4.52 – Espectro de absorbância no UV-Vis-NIR do vidro BBA dopado com 2,5% molar de $\text{Eu}^{3+}$ . . . . .	109
Figura 4.53 – Coeficiente de absorção óptica das amostras de vidro EuBBA com as respectivas transições características de íons de $\text{Eu}^{3+}$ em função do comprimento de onda. . . . .	110
Figura 4.54 – Espectros de fluorescência dos vidros EuBBA variando a concentração de $\text{Eu}^{3+}$ . . . . .	111
Figura 4.55 – Diagrama de níveis de energia simplificado do európio na matriz vítrea BBA. . . . .	111
Figura 4.56 – (a) Diagrama de cromaticidade CIE2015, com as respectivas coordenadas para os vidros xEuBBA excitados em 380 nm variando a concentração de $\text{Eu}^{3+}$ ; e (b) Imagem ampliada para melhor visualização do conjunto de amostras variando a concentração de $\text{Eu}^{3+}$ . . . . .	112
Figura 4.57 – Cor da luz emitida pela amostra 2,5EuBBA sob excitação em 380 nm vista a olho nu. . . . .	112
Figura 4.58 – Transmitância óptica das amostras de vidro EuDyBBA em função do comprimento de onda. . . . .	114
Figura 4.59 – Espectro de absorção no UV-Vis-NIR do vidro BBA codopado com 0,5% molar de $\text{Eu}^{3+}$ e de $\text{Dy}^{3+}$ . . . . .	114
Figura 4.60 – Coeficiente de absorção óptica com as respectivas transições das amostras de vidro EuDyBBA em função do comprimento de onda. . . . .	115
Figura 4.61 – Espectros de fluorescência das amostras codopadas EuDyBBA sob excitação em 348 nm. . . . .	116
Figura 4.62 – (a) Coordenadas de cromaticidade da emissão global do vidro EuDyBBA excitado em 348 nm no diagrama CIE2015. . . . .	117
Figura 4.63 – Cor da luz emitida pelas amostras (a) 0,5EuDyBBA e (b) 2,5EuDyBBA vistas a olho nu, ambas sob excitação em 348 nm. . . . .	118

- Figura 4.64 – Curvas de decaimento das amostras EuDyBBA sob excitação de 348 nm monitorando a emissão em 575 nm. . . . . 119
- Figura 4.65 – Diagramas de nível de energia do  $Dy^{3+}$  e  $Eu^{3+}$  sob excitação em 348 nm, e possíveis rotas de TE entre eles. As setas sólidas representam as transições de absorção e emissão dos íons terras raras, as setas tracejadas na cor preta representam as relaxações não-radiativas, as setas tracejadas vermelhas representam as possíveis transferências de energia entre  $Dy^{3+}$  e  $Eu^{3+}$ . . . . . 120



## Lista de tabelas

Tabela 2.1 – Definições de vidros encontradas em livros-texto publicados na década de 90. . . . .	9
Tabela 2.2 – Principais componentes formadores, modificadores e intermediários para fabricação de vidros óxidos (SUN, 1947). . . . .	12
Tabela 2.3 – Principais trabalhos da literatura no decorrer dos anos sobre o sistema ternário de vidros aluminoborato de bário e técnicas de caracterização utilizadas e/ou propriedades obtidas. . . . .	19
Tabela 2.4 – Comparativo entre propriedades de sistemas vítreos em relação aos vidros boratos. . . . .	20
Tabela 2.5 – Configuração eletrônica dos elementos TR (lantanídeos) e seus estados de oxidação 3+ (BUONO-CORE; LI; MARCINIAK, 1990). . . . .	22
Tabela 2.6 – Números quânticos para elétrons em átomos. . . . .	26
Tabela 2.7 – Valores atribuídos aos números quânticos em cada subcamada (adaptada) (EISBERG; RESNICK, 1979). . . . .	27
Tabela 2.8 – Notação espectroscópica para l. . . . .	27
Tabela 2.9 – Possíveis níveis de absorção do terra rara disprósio (DIGONNET, 2001). . . . .	31
Tabela 2.10 – Possíveis transições do íon Dy <sup>3+</sup> na região do visível. . . . .	31
Tabela 2.11 – Possíveis níveis de absorção do terra rara túlio (DIGONNET, 2001). . . . .	32
Tabela 2.12 – Possíveis transições do íon Tm <sup>3+</sup> na região do visível. . . . .	32
Tabela 2.13 – Possíveis níveis de absorção do terra rara európio (DIGONNET, 2001; YATSIMIRSKII; DAVIDENKO, 1979). . . . .	33
Tabela 2.14 – Possíveis transições do íon Eu <sup>3+</sup> na região do visível. . . . .	33
Tabela 3.1 – Concentrações em mol% de cada reagente para as composições investigadas. . . . .	45
Tabela 3.2 – Composições do vidro base investigadas. . . . .	46
Tabela 3.3 – Composições das amostras dopadas e codopadas com íons TR e seus respectivos acrônimos. . . . .	48
Tabela 3.4 – Parâmetros experimentais para determinação da cintura do feixe do laser . . . . .	60

Tabela 4.1 – Valores da densidade e volume molar do vidro variando as concentrações de BaO. $\rho$ é a densidade, BaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> é a razão molar entre os principais componentes do vidro BaO e B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\bar{n}_{O^{2-}}$ é o número médio de oxigênios, $\bar{W}_g$ é a massa molecular média de todos os componentes do vidro, $V_M$ é o volume molar, $V_{1,g}$ é o volume molar de oxigênios e $H_V$ é a Microdureza Vickers dos vidros BBA. . . . .	65
Tabela 4.2 – Índice de refração em vários comprimentos de onda para a amostra BBA em função da concentração de BaO. . . . .	68
Tabela 4.3 – Refração molar ( $R_M$ ), polarizabilidade molar dos cátions ( $\alpha_i$ ), polarizabilidade eletrônica para íons de oxigênio ( $\alpha_{O^{2-}}$ ), dn/dT e número Abbe ( $v_e$ ) para as amostras BBA variando a concentração de BaO. . . . .	69
Tabela 4.4 – Difusividade térmica (D) dos vidros BBA, L é a espessura da amostra e $t_c$ é a constante de tempo característico da lente térmica. . . . .	74
Tabela 4.5 – Valores da densidade e volume molar do vidro variando as concentrações de Dy <sup>3+</sup> , $\rho$ é a densidade, N é a concentração de íons de Dy <sup>3+</sup> por cm <sup>3</sup> , $\bar{n}_O$ é o número médio de oxigênios, $\bar{W}_g$ é a massa molecular média de todos os componentes do vidro, $V_M$ é o volume molar e $V_{1,g}$ é o volume molar de oxigênios. . . . .	76
Tabela 4.6 – Índice de refração (n) em vários comprimentos de onda, dn/dT e polarizabilidade eletrônica ( $\alpha_{O^{2-}}$ ) variando a concentração de Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	78
Tabela 4.7 – Coordenadas xy do diagrama de cromaticidade CIE, temperatura de cor correlacionada (CCT) e razão Y/B (575/483) das amostras DyBBA. . . . .	86
Tabela 4.8 – Tempo de vida medido experimentalmente ( $\tau_{exp}$ ) sob $\lambda_{exc}=348$ monitorando emissões em 483 e 575 nm deste trabalho em comparação aos tempos de vida de vidros com outras composições dopados com Dy <sup>3+</sup> . . . . .	87
Tabela 4.9 – Valores da densidade ( $\rho$ ), e volume molar ( $V_M$ ), concentração de íons de Tm <sup>3+</sup> por cm <sup>3</sup> (N) e volume molar de oxigênios ( $V_{1,g}$ ) dos vidros TmBBA variando as concentrações de Tm <sup>3+</sup> . . . . .	93
Tabela 4.10 – Coordenada xy do diagrama de cromaticidade CIE dos espectros de emissão das amostras TmBBA. . . . .	98
Tabela 4.11 – Coordenadas xy do diagrama de cromaticidade CIE, temperatura de cor correlacionada (CCT) e razão Y/B das amostras codopadas TmDyBBA. . . . .	104
Tabela 4.12 – Tempo de vida medido experimentalmente ( $\tau_{exp}$ ) e eficiência de transferência de energia de Dy <sup>3+</sup> → Tm <sup>3+</sup> ( $\eta_{Dy \rightarrow Tm}$ ) das amostras TmDyBBA com variação da concentração de íons de Tm <sup>3+</sup> . . . . .	107
Tabela 4.13 – Coordenadas xy do diagrama de cromaticidade CIE, temperatura de cor correlacionada (CCT) e razão R/O (614/590) das amostras EuBBA. . . . .	113

Tabela 4.14 – Coordenadas xy do diagrama de cromaticidade CIE, temperatura de cor correlacionada (CCT) e razão R/O (614/591) das amostras EuDyBBA. . . . .	117
Tabela 4.15 – Tempo de vida medido experimentalmente ( $\tau_{exp}$ ) e eficiência de transferência de energia de $Dy^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ ( $\eta_{Dy \rightarrow Eu}$ ) das amostras EuDyBBA. . . . .	118
Tabela 5.1 – Resumo entre as coordenadas xy do diagrama de cromaticidade CIE, temperatura de cor correlacionada (CCT) e classificação da temperatura da luz emitida pelas amostras dopadas e codopadas que apresentaram emissão de luz branca. . . . .	123

# Sumário

<b>Resumo</b> . . . . .	<b>vi</b>
<b>Abstract</b> . . . . .	<b>vii</b>
<b>Lista de ilustrações</b> . . . . .	<b>viii</b>
<b>Lista de tabelas</b> . . . . .	<b>xv</b>
<b>1 Introdução</b> . . . . .	<b>1</b>
1.1 Considerações Iniciais . . . . .	1
1.2 Objetivos . . . . .	5
<b>2 Revisão Bibliográfica</b> . . . . .	<b>6</b>
2.1 Vidros . . . . .	6
2.1.1 História dos vidros . . . . .	6
2.1.2 Definição de vidro . . . . .	8
2.1.3 Vidros Óxidos . . . . .	11
2.1.4 Vidro Borato . . . . .	14
2.2 Terras Raras . . . . .	21
2.2.1 Configuração eletrônica dos íons Terras Raras . . . . .	21
2.2.2 Notação espectroscópica . . . . .	26
2.2.3 Acoplamento de Russell-Sanders ou LS . . . . .	28
2.2.4 Características do Disprósio (Dy) . . . . .	30
2.2.5 Características do Túlio (Tm) . . . . .	31
2.2.6 Características do Európio (Eu) . . . . .	33
2.3 Fotônica . . . . .	34
2.3.1 Emissão de luz . . . . .	35
2.3.2 Processos de decaimento não radiativo . . . . .	37
2.3.2.1 Transferência de energia . . . . .	38
2.3.3 Colorimetria . . . . .	43
<b>3 Material e Métodos</b> . . . . .	<b>45</b>
3.1 Preparação de amostras . . . . .	45
3.2 Técnicas de análises . . . . .	49
3.2.1 Difração de raios X (DRX) . . . . .	49

3.2.2	Densidade . . . . .	49
3.2.3	Índice de refração . . . . .	50
3.2.4	Espectros de absorbância e transmitância no UV-Vis . . . . .	52
3.2.5	Espectroscopia no Infravermelho . . . . .	53
3.2.6	Microdureza Vickers . . . . .	53
3.2.7	Espectroscopia de Luminescência e tempo de vida . . . . .	54
3.2.8	Espectroscopia de Lente Térmica . . . . .	56
3.2.8.1	Modelo teórico modo descasado de LT . . . . .	56
3.2.8.2	Arranjo experimental da LT . . . . .	57
<b>4</b>	<b>Resultados e discussão . . . . .</b>	<b>62</b>
4.1	Vidro base (BBA) . . . . .	62
4.1.1	Propriedades estruturais, mecânicas e ópticas . . . . .	62
4.1.2	Propriedade termo-óptica . . . . .	73
4.2	Vidro BBA:Dy <sup>3+</sup> . . . . .	74
4.2.1	Propriedades estruturais, mecânicas e ópticas . . . . .	75
4.2.2	Luminescência . . . . .	82
4.2.3	Diagrama de cromaticidade CIE . . . . .	85
4.2.4	Tempo de vida da fluorescência . . . . .	87
4.3	Vidro BBA:Tm <sup>3+</sup> . . . . .	91
4.3.1	Propriedades estruturais e ópticas . . . . .	91
4.3.2	Luminescência . . . . .	95
4.3.3	Diagrama de cromaticidade CIE . . . . .	97
4.4	Vidro BBA:Tm <sup>3+</sup> /Dy <sup>3+</sup> . . . . .	98
4.4.1	Absorção e transmitância óptica . . . . .	98
4.4.2	Luminescência . . . . .	100
4.4.3	Diagrama de cromaticidade CIE . . . . .	102
4.4.4	Tempo de vida da fluorescência . . . . .	104
4.5	Vidro BBA:Eu <sup>3+</sup> . . . . .	108
4.5.1	Absorção e transmitância óptica . . . . .	108
4.5.2	Luminescência . . . . .	110
4.5.3	Diagrama de cromaticidade CIE . . . . .	112
4.6	Vidro BBA:Eu <sup>3+</sup> /Dy <sup>3+</sup> . . . . .	113
4.6.1	Absorção e transmitância óptica . . . . .	113
4.6.2	Luminescência . . . . .	115
4.6.3	Diagrama de cromaticidade CIE . . . . .	116
4.6.4	Tempo de vida . . . . .	118
<b>5</b>	<b>Conclusões e Perspectivas futuras . . . . .</b>	<b>121</b>

5.1	Conclusões . . . . .	121
5.2	Perspectivas futuras . . . . .	123
	<b>Referências . . . . .</b>	<b>125</b>

## **Apêndice**

# 1 Introdução

## 1.1 Considerações Iniciais

A necessidade de substituir materiais que prejudicam o meio ambiente e com alto custo tem se tornado pauta nos últimos anos nas mais diversas áreas científicas. E não seria diferente na área da fotônica, mais especificamente a que diz respeito a produção de materiais para geração de luz. O ano de 2015 foi considerado o ano internacional da luz pela UNESCO e naquele ano várias palestras, debates e eventos foram realizados na tentativa de mostrar a importância desde o consumo até a produção de tecnologias de forma mais consciente e sustentável, levando em consideração o meio ambiente e a economia (UNESCO, 2015).

Estudos buscam alternativas para que se possa fazer a substituição das fontes emisoras de luz branca convencionais (por exemplo as lâmpadas fluorescentes e incandescentes). O principal objetivo é produzir luz branca artificial semelhante a luz natural dos raios solares que possui todas as componentes de cor, uma dessas alternativas são as lâmpadas de LED (BERGH et al., 2001).

O LED (Light-Emitting Diode ou Diodo Emissor de Luz) é um componente eletrônico semicondutor responsável na transformação de energia elétrica em luz. A cor da luz emitida depende da natureza do material que constitui esse semicondutor. Desde os anos 1960 já tinham sido desenvolvidos os LED's que emitem luz nas cores vermelha e verde, mas para conseguir a emissão na cor branca era necessário ter um componente na cor azul (HOLONYAK; BEVACQUA, 1962).

Finalmente, em 1990, os cientistas Isamu Akasaki, Hiroshi Aman e Shuji Nakamura desenvolveram o diodo emissor de luz azul, que garantiu aos cientistas o Prêmio Nobel de Física 2014. Esta descoberta trouxe uma contribuição significativa para a criação de dispositivos emissores de luz branca e possibilitou o uso dos LED's para iluminação (NAKAMURA; FASOL, 1997).

Os Diodos Emissores de Luz Branca (LED's-B) vem recebendo muita atenção na área de iluminação do estado sólido (SSL), devido ao seu alto potencial para a substituição de lâmpadas convencionais. As vantagens desses dispositivos são: longo tempo de duração e vida útil, economia de energia, confiabilidade, segurança e características favoráveis ao meio ambiente (SCHUBERT, 2005; BERGH et al., 2001; IM et al., 2009).

A Figura 1.1 mostra os esquemas de três tipos de abordagens para geração de luz branca que pode ser formada pela mistura de luz de cores diferentes. Na Figura 1.1(a) mostra

a geração de luz branca a partir de chips de LED emitindo azul, verde e vermelho. Esse método é o mais comum, no entanto, essas fontes de luz branca são relativamente caras, uma vez que vários chips de LED são necessários para produzir uma única fonte de luz branca (HAN, 2013).

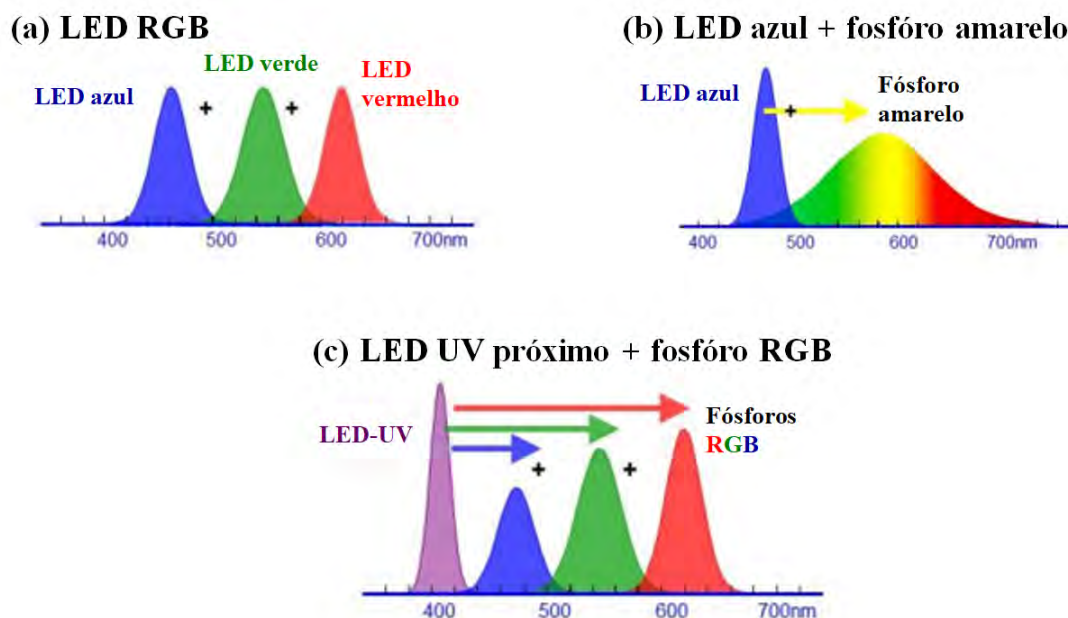


Figura 1.1 – Principais tipos de configurações para geração de luz branca a partir de (a) LED's emissores de luz azul, verde e vermelho, (b) LED emissor de luz azul e fósforo emissor de luz amarela, e (c) LED emissor de luz UV e fósforos emissores de luz azul, verde e vermelha (HAN, 2013).

A Figura 1.1(b) mostra a abordagem para geração de luz branca a partir de chip de LED emissor de luz azul e fósforo emissor de luz amarela. Esta montagem consiste de um LED InGaN azul revestido com fósforo inorgânico YAG:Ce<sup>3+</sup>. O LED InGaN gera luz azul, que excita o fósforo YAG:Ce<sup>3+</sup> para emitir luz amarela. A combinação da luz azul do LED e a luz amarela do YAG:Ce<sup>3+</sup> resulta em luz branca. No entanto, esses LED's-B com base em LED azul e fósforo amarelo possuem baixa homogeneidade de emissão e baixo índice de renderização de cores (FUJITA et al., 2005; BANDO et al., 1998; BERGH et al., 2001). O índice de renderização de cor é a capacidade de uma fonte de luz reproduzir fielmente as cores de vários objetos em comparação com uma fonte de luz natural ou ideal (SCHUBERT, 2005).

Outra forma de obter LED's-B a base de fósforo, está mostrado na Figura 1.1(c), em que três fósforos emitindo componentes de cor azul, verde e vermelho são excitados pelo LED emitindo radiação no UV (ultravioleta). A luz branca obtida através desta combinação possui melhor índice de renderização de cor, mas ainda assim possuem alto custo e são de difícil produção e reprodutibilidade (SCHUBERT, 2005).

Uma outra alternativa é produzir LED's-B a base de vidros luminescentes dopados com íons terras raras. As principais vantagens são: emissão de luz homogênea, processo de



produção mais simples, melhor estabilidade térmica e menor custo de produção (ZHANG et al., 1991; YU et al., 2011; LIU et al., 2008). Várias famílias de vidros estão sendo investigadas como materiais promissores para geração de luz branca, como por exemplo, vidros silicatos (MISHRA et al., 2016; SRISITTIPOKAKUN; KAEWKHAO, 2017), aluminatos (KUMAR; KUMAR; BHATTACHARJEE, 2017), boratos (HEGDE et al., 2017), fluoretos (SHAMSHAD et al., 2016; LUEWARASIRIKUL et al., 2017) entre outros (YASAKA; KAEWKHAO, 2016).

Pode-se produzir diversas composições para formar vidros, uma delas são os sistemas vítreos aluminoborato de bário que utilizam o boro como formador de vidro. Além disso, atualmente uma grande variedade de íons lantanídeos ( $\text{Ln}^{3+}$ ) tem sido incorporados como dopantes em sistemas de vidro borato, e tem sido investigado com relação a estrutura, propriedades ópticas, luminescentes, tempo de vida e transferência de energia (STEUDEL et al., 2016; LEOW et al., 2016; ZHANG; TASKINEN, 2016; SHAMSHAD et al., 2017; CHEN et al., 2017a; GÓRNY et al., 2018). Trabalhos anteriores em nosso grupo de pesquisa (PEIXOTO, 2014), indicaram que vidros boratos de bário eram promissores pela alta pureza e conforme discutido no subtópico 2.1.4, foi verificado que amostras do sistema ternário  $\text{BaO}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$  são ainda pouco exploradas. Portanto, a presente tese busca ampliar o conhecimento a cerca dos vidros aluminoborato de bário dopados com íons terras raras como possível fonte de luz branca.

Uma vez que íons terras raras são incorporados em várias matrizes de vidros para alcançar a emissão de luz branca padrão, como por exemplo, um caso bastante usual é a codopagem com íons  $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  que atribui bandas de emissão características de cada dopante. A combinação adequada da emissão na cor vermelha dos íons de  $\text{Eu}^{3+}$  e as emissões nas regiões de cor azul e verde dos íons de  $\text{Tb}^{3+}$  podem resultar em um sistema RGB gerando emissão de luz branca (QUEIROZ et al., 2015). Outros íons lantanídeos também podem ser combinados e ter respostas diferentes para determinadas matrizes vítreas.

Entre os íons  $\text{Ln}^{3+}$ , o disprósio ( $\text{Dy}^{3+}$ ) tem se destacado como um forte candidato para emissão de luz branca devido às suas duas principais bandas de emissão no azul ( $\approx 480$  nm) referente à transição  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$  e a emissão amarela ( $\approx 575$  nm) devido à transição  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ . Estas duas transições garantem ao  $\text{Dy}^{3+}$  por si só emitir luz branca combinando um ajuste adequado das porções de emissão amarela e azul. Geralmente a dopagem com  $\text{Dy}^{3+}$  garante a emissão de luz branca, mas no entanto, não produz um branco puro, mas sim amarelado pela falta de contribuição da emissão azul, já que em algumas matrizes essa emissão no azul é menos intensa (MHAREB et al., 2016; MEZA-ROCHA et al., 2016a; MISHRA et al., 2016; RAO; SHANMUGAVELU; KUMAR, 2017; SHAMSHAD et al., 2017; HASHIM et al., 2017).

E nesta tentativa de suprir a contribuição da emissão azul, vários trabalhos sugerem adicionar outro íon terra rara como um segundo dopante. Neste caso, o  $\text{Tm}^{3+}$  é bastante indicado devido a sua forte emissão no azul ( $\approx 452$  nm) referente à transição  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ . Conseqüentemente, uma luz branca com maior pureza de cor, obtida após a excitação ultravioleta (UV), pode ser alcançada ajustando a proporção de emissão amarelo e azul

em materiais codopados  $\text{Tm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ , esta tentativa visa alcançar o padrão de cor do branco considerado puro que requer coordenadas de cromaticidade  $x=0,333$  e  $y=0,333$  e temperatura de cor correlacionada (CCT)=  $5180,97$  °C (LAKSHMINARAYANA; YANG; QIU, 2009; HU et al., 2014; MEZA-ROCHA et al., 2016c; CHEN et al., 2016; CHEN et al., 2017b; KUMAR; KUMAR; BHATTACHARJEE, 2017; GÓRNY et al., 2018).

Outro fator importante quando se trata de emissão de luz branca é a temperatura de cor correlacionada (CCT) que classifica a luz branca como quente (CCT  $\approx 2726,85$  °C) ou fria (CCT  $\approx 5726,85$  °C) (HAN, 2013). Apesar da introdução do  $\text{Tm}^{3+}$  atribuir emissão mais próximo do branco puro quando codopado juntamente com  $\text{Dy}^{3+}$ , há uma deficiência na componente vermelha, tendendo a emitir uma luz branca mais fria. Para a iluminação de ambientes fechados, e principalmente para leitura, a luz branca quente é amplamente utilizada devido ser mais favorável para visão humana e criar uma atmosfera leve, confortável e acolhedora. Enquanto a luz branca fria tende a causar um desconforto para a visão, tornando-a cansada, o que não é adequado para a aplicação interna, sendo mais viável para iluminações em áreas externas (KRAMES et al., 2007).

A falta de componente vermelha para produzir emissão branca pode ser compensada pela introdução de  $\text{Eu}^{3+}$  na rede hospedeira, visto que os íons európio trivalentes ( $\text{Eu}^{3+}$ ) exibem emissão vermelha devido às transições de  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J= 0, 1, 2, 3, 4$ ). A banda de emissão mais intensa é na região do vermelho em torno de  $614$  nm devido a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (ANJALIAH; LAXMIKANTH; VEERARAJAH, 2014; HEGDE et al., 2017; REDDY et al., 2017). Assim, ao codopar a matriz de vidro com  $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$  pode ser obtido vidros emissores de luz branca mais quentes e suprir a ausência da componente vermelha (DUTTA; SHARMA, 2016; MEZA-ROCHA et al., 2016b; DEVAKUMAR; HALAPPA; SHIVAKUMARA, 2017).

Nesta tese, vidros do sistema vítreo  $\text{B}_2\text{O}_3:\text{BaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$  (BBA) foram investigados com relação a suas propriedades físicas, químicas e estruturais como possível hospedeiro para íons terras raras. Uma vez feita essa investigação, foram adicionados íons terras raras ( $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ ) na matriz escolhida e as influências deles na matriz foram investigadas, como as propriedades luminescentes e as possíveis rotas de transferências de energia entre eles. Os processos de transferências não radiativos entre íons da mesma espécie também foram levados em consideração a partir de tempo de vida de luminescência medidos experimentalmente. Os parâmetros de colorimetria foram calculados a partir dos espectros de emissão utilizando o software *Color Calculator*, que identificam a aplicabilidade do vidro como material promissor para fontes de emissão de luz branca artificial. Tais propriedades fotoluminescentes são discutidas com a ajuda de espectros de absorção e emissão.

Para melhor compreensão, esta tese está dividida em 6 capítulos. O capítulo 1, faz uma introdução e elenca os objetivos. Na introdução é apresentado uma contextualização sobre materiais como fontes emissoras de luz branca e a importância de se estudar a produção de novos materiais nocivos ao meio ambiente e com baixo custo, sem deixar de lado as

vantagens dos vidros dopados com elementos terras raras para tal fim.

No capítulo 2 é feita uma revisão bibliográfica sobre vidros, elementos terras raras e processos que envolvem a luz. No capítulo 3 é discutido o método de preparação das amostras e as técnicas utilizadas para obtenção dos dados.

Os resultados obtidos são apresentados no capítulo 4 desta tese e são divididos em subtópicos de acordo com o dopante inserido na matriz vítrea, distribuídos em: amostra base, amostras dopadas com íons terra rara  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  e amostras codopadas com íons  $\text{Dy}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ . Cada subtópico apresenta e discute propriedades físicas e ópticas do sistema vítreo. No caso das amostras base é feito um estudo sobre suas propriedades termo-ópticas usando a técnica de lente térmica. Para as amostras dopadas é apresentado além das propriedades físicas e ópticas, propriedades luminescentes, tempo de vida e colorimetria por meio de diagramas de cromaticidade.

O capítulo 5 discorre sobre as conclusões bem como os aspectos relevantes da análise dos resultados e de todo o processo de produção de amostras. Por fim, no capítulo 6 estão listados uma série de perspectivas para trabalhos futuros. Logo em seguida estão as referências bibliográficas utilizadas como suporte e embasamento teórico desta tese.

## 1.2 Objetivos

Teve-se como objetivos nesta tese:

1. Investigar composições da matriz do vidro aluminoborato de bário  $(71 - x)\text{B}_2\text{O}_3:(20 + x)\text{BaO}:9\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $x=0; 5; 10; 15$  e  $20$  %mol) e verificar as propriedades físicas, ópticas e termo-ópticas;
2. Investigar as propriedades espectroscópicas da composição  $61\text{B}_2\text{O}_3:30\text{BaO}:9\text{Al}_2\text{O}_3$  dopada e codopada com diferentes concentrações dos íons terras raras  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  para possíveis aplicações como fonte de luz branca.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Vidros

#### 2.1.1 História dos vidros

Há relatos de que na Idade da Pedra eram usados pedaços de obsidiana, um vidro natural proveniente de materiais fundidos sob elevada temperatura e resfriados rapidamente, encontrados em erupções vulcânicas. Os vidros naturais, assim formados, eram usados para ferramentas e armas (facas, machados e pontas de lanças e flechas) (SHELBY, 1997).

No entanto, ninguém sabe ao certo onde, quando ou como o descobrimento da fabricação de vidros se originou. Pode ter aparecido primeiro no Oriente Médio em regiões como o Egito e a Mesopotâmia por volta de 3000 a 2000 a.C., embora haja indícios de vitrificação em cerâmica em 8000 a.C.

Segundo o historiador romano Plínio (23-79 d.C.) a fabricação de vidros foi descoberta acidentalmente por comerciantes fenícios, que ao desembarcarem na costa da Síria improvisaram fogões usando blocos de salitre sobre a areia. Observaram que escorria uma substância líquida e brilhante que se solidificava rapidamente (SHELBY, 1997).

O cenário sugere que a combinação de sal marinho (NaCl), e talvez ossos (CaO), presente nos pedaços de madeira utilizados para fazer fogo sobre a areia ( $SiO_2$ ), reduziria suficientemente o seu ponto de fusão de tal modo que vidro bruto, de baixa qualidade, poderia ser formado (SHELBY, 1997).

Logo em seguida, artesãos egípcios desenvolveram um método para produzir recipientes de vidro por volta de 1500 a.C., e o primeiro manual de fabricação de vidro apareceu em tábuas de pedra assírias por volta de 650 a.C. Cerca de 2000 anos atrás, os artesãos sírios inventaram a técnica de sopro em vidro, uma habilidade adotada pelos romanos, que carregou com eles enquanto varriam a Europa Ocidental em suas conquistas (MACFARLANE, 2004).

À medida que a revolução industrial ganhou força, novas tecnologias de fabricação possibilitaram a produção em massa de instrumentos de vidro, como garrafas, vidraças, joias, vasos, lentes, prismas e espelhos. O que possibilitou a produção de instrumentos científicos, como por exemplo, microscópios, telescópios, barômetros, termômetros, frascos de vácuo e muitos outros. O vidro literalmente abriu os olhos e a mente das pessoas para novas possibilidades e transformou a civilização ocidental.

A pesquisa científica teve avanços considerados devido a instrumentação em vidro,

uma vez que a astronomia, as ciências biológicas, a física, a mineralogia, a engenharia, a paleontologia, a vulcanologia e a geologia teriam surgido muito mais lentamente e de uma forma muito diferente sem a ajuda de instrumentos de vidro. Por exemplo, sem vidro transparente, as leis dos gases não teriam sido descobertas e, portanto, não haveria motor a vapor, nenhum motor de combustão interna, nenhuma eletricidade, nenhuma lâmpada, nenhuma câmera e nenhuma televisão. Sem vidro transparente, não teria sido possível visualizar microrganismos sob o microscópio, uma conquista que levou ao nascimento da teoria dos germes e uma nova compreensão das doenças infecciosas, que lançou a revolução médica (MACFARLANE, 2004).

A Química depende fortemente de instrumentação de vidro. Graças ao vidro, os cientistas europeus elucidaram a química do nitrogênio e aprenderam a fixá-lo na forma de amônia para produzir fertilizantes nitrogenados artificiais, um enorme passo à frente na agricultura dos séculos XIX e XX. Sem vidro, não teria havido meios de demonstrar a estrutura do sistema solar, nenhuma medida de paralaxe estelar, nenhuma maneira de fundamentar as conjecturas de Copérnico e Galileu (MACFARLANE, 2004).

O desenvolvimento dos lasers no início dos anos 60, só foi possível com a melhoria e estudos de propriedades em materiais vítreos. O que trouxe um conceito novo, a fotônica. Trazendo vantagens, pois a taxa de transmissão em um circuito fotônico é bem mais veloz quando comparada a um circuito eletrônico (YEH, 1994).

Logo após, através da descoberta das fibras de vidro de baixa perda de luz na década de 1970, a tecnologia de telecomunicações mudou para o uso de fibras ópticas como um meio de transmissão. E o laser como fonte óptica na década de 1980, estabelecendo sistemas de telecomunicações ópticas (YEH, 1994). É importante mencionar, a contribuição de pesquisadores da UNICAMP em estudos que culminaram com o desenvolvimento e consolidação da tecnologia da fibra óptica no Brasil.

O desenvolvimento de fibras ópticas de vidro revolucionou o setor de telecomunicações, com fibras substituindo fios de cobre e expandindo radicalmente nossa capacidade de transmitir dados sem falhas em todo o mundo. E os sistemas de laser e laser-fibras ópticas destacam-se por suas aplicações na medicina (tratamento de câncer, tomografia, diagnóstico de lesões cerebrais, cirurgia, análises clínicas) (YEH, 1994).

Por último, a tecnologia mais recente proveniente de materiais vítreos, são as fontes emissoras de luz branca artificiais baseadas em vidros fluorescentes de alto rendimento (SHAMSHAD et al., 2017; SRISITTIPOKAKUN; KAEWKHAO, 2017). De forma resumida, o vidro descoberto acidentalmente, trouxe inúmeros avanços tecnológicos, permitindo descobertas científicas até os dias atuais.

## 2.1.2 Definição de vidro

A palavra vidro é derivado do latim tardio *glaesum*, usado para se referir a um material lustroso e transparente. Outra palavra frequentemente usada para se referir ao vidro é vítreo, do latim *vitrum* (VARSHNEYA, 1993).

Inicialmente, as definições de vidro basearam-se no conceito de viscosidade de sólidos, tendo em vista que, até então, os vidros eram preparados unicamente por fusão/resfriamento. Com base nesse conceito, a *American Society for Testing Materials* (ASTM) definiu vidro como um produto inorgânico fundido, que atinge por resfriamento uma condição rígida, sem que ocorra cristalização (VARSHNEYA, 1993).

Logo em seguida, na tentativa de explicar a estrutura dos vidros, Lebedev propôs, a Hipótese do Cristalito, a qual considerava os vidros como um fundido comum consistindo de cristais altamente dispersos. A hipótese de Lebedev levava em conta a inter-relação entre as propriedades e a estrutura interna dos vidros, sendo proposta muito antes dos primeiros resultados provenientes dos métodos estruturais baseados na difração de raios X. Hoje em dia a Hipótese do Cristalito não é levada em consideração para explicar a estrutura dos vidros; contudo, a mesma foi discutida e amplamente considerada por vários anos (VARSHNEYA, 1993).

Em 1932, Zachariasen publicou o artigo *The Atomic Arrangement in Glass* (O Arranjo Atômico em Vidros), e a base estrutural para a formação de vidros por fusão/resfriamento foi mantida por Zachariasen, que propôs que o arranjo atômico em vidros era caracterizado por uma rede tridimensional estendida, a qual apresentava ausência de simetria e periodicidade e que as forças interatômicas eram comparáveis àquelas do cristal correspondente (ZACHARIASEN, 1932).

Esta proposta de Zachariasen foi fundada em resultados de difração de raios X, mostrando que os vidros diferenciam-se dos cristais por não possuírem uma rede simétrica e periódica a longo alcance, ou seja, exceto pelas unidades básicas não há simetria na rede do vidro. Na Figura 2.1 é possível visualizar a representação bidimensional dos materiais vítreos e cristalinos. A Figura 2.1(a) mostra a rede bidimensional de um cristal, enquanto a Figura 2.1(b) representa o mesmo composto na forma vítrea (ZACHARIASEN, 1932).

A sílica tem sido um dos componentes mais utilizados no decorrer dos anos para formar vidro e a técnica de produção por fusão/resfriamento tem sido o método mais convencional. No entanto, é importante salientar que a natureza química do material e a técnica de produção não podem ser usados como critério para definir vidro. Visto que podemos formar um número quase ilimitado desses materiais, os quais não contêm sílica e por vários métodos de produção (deposição química de vapor, pirólise, irradiação de nêutrons e processo sol-gel, entre outros). Assim, surgiram diferentes definições de vidro na literatura científica, a Tabela 2.1 mostra, de maneira resumida, algumas das definições utilizadas na década de 90.

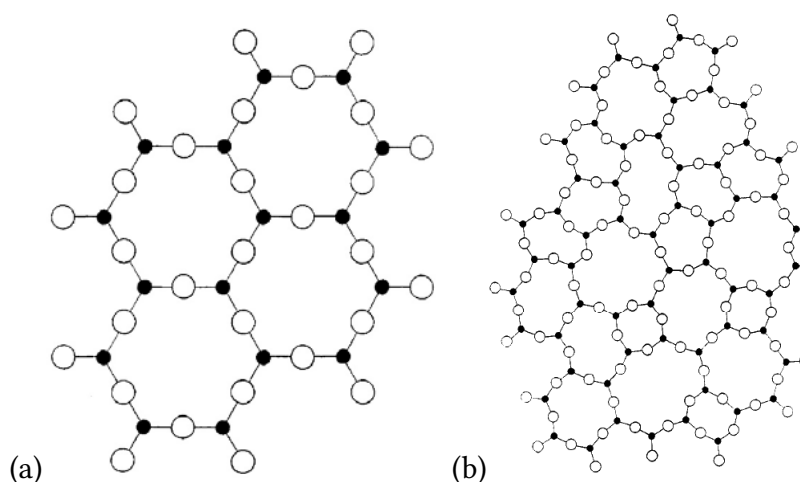


Figura 2.1 – (a) Rede simétrica e periódica de um cristal e (b) rede não periódica e assimétrica, característica dos materiais vítreos (ZACHARIASEN, 1932).

Tabela 2.1 – Definições de vidros encontradas em livros-texto publicados na década de 90.

AUTOR	ANO	DEFINIÇÃO
Elliott	1990	“Vidros são materiais amorfos que não possuem ordem translacional a longo alcance (periodicidade), característica de um cristal. Os termos amorfo e sólido não-cristalino são sinônimos nesta definição. Um vidro é um sólido amorfo que exibe uma transição Vítreas (ELLIOT, 1990).”
Zarzycki	1991	“Um vidro é um sólido não-cristalino exibindo o fenômeno de transição Vítreas (ZARZYCKI, 1991).”
Varshneya	1993	“Vidro é um sólido que tem a estrutura do tipo de um líquido, um sólido “não-cristalino” ou simplesmente um sólido amorfo, considerando a característica de amorfo como uma descrição da desordem atômica, evidenciada pela técnica de difração de raios X (VARSHNEYA, 1993).”
Doremus	1994	“Vidro é um sólido amorfo. Um material é amorfo quando não tem ordem a longa distância, isto é, quando não há uma regularidade no arranjo dos constituintes moleculares, em uma escala maior do que algumas vezes o tamanho desses grupos. Não é feita distinção entre as palavras vítreo e amorfo (DOREMUS, 1994).”
Shelby	1997	“Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítreas. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formando por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítreas é um vidro (SHELBY, 1997).”





é uma continuação suave de AB. A uma certa temperatura  $T_g$ , o gráfico de temperatura-volume sofre uma mudança significativa na inclinação e continua quase paralelo ao gráfico de contração CD da forma cristalina.  $T_g$  é chamado de temperatura de transformação ou transição vítrea. Apenas abaixo da  $T_g$  o material é um vidro. A localização de E, o ponto correspondente a  $T_g$ , varia com a taxa de resfriamento (PAUL, 1990).

Se a temperatura do vidro for mantida constante em T, que está um pouco abaixo da  $T_g$ , o volume G continuará a diminuir lentamente. Eventualmente, ele atinge o nível G' na linha pontilhada, que é uma continuação suave do gráfico de contração BE do líquido super-resfriado. Outras propriedades do vidro também mudam com o tempo na vizinhança de  $T_g$ . Esse processo pelo qual o vidro atinge uma condição mais estável é conhecido como estabilização. Acima da  $T_g$  não é observada tal dependência de tempo das propriedades. Como resultado da existência de efeitos de estabilização, as propriedades de um vidro dependem, até certo ponto, da taxa na qual ele foi resfriado, particularmente através do intervalo de transição (PAUL, 1990).

Resumidamente, no decorrer desse resfriamento, os átomos e moléculas do material apresentam cada vez menos mobilidade devido ao aumento da viscosidade até que ao chegar a uma temperatura característica chamada de temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , o líquido super-resfriado passa por uma finalização da relaxação estrutural, diminuindo seu volume aos poucos. No regime de aquecimento a  $T_g$  é a temperatura na qual o vidro começa a amolecer, e no regime de resfriamento, é a temperatura na qual o vidro começa a solidificar.

Podemos dizer então que abaixo da  $T_g$  o material é um vidro, acima dessa temperatura é um líquido super-resfriado e acima do ponto B, um líquido, por isso apenas abaixo da  $T_g$  é correto descrever um material como um vidro. Ressaltando que a  $T_g$  não é uma temperatura bem definida, mas uma região de temperaturas (RAWSON, 1980).

### 2.1.3 Vidros Óxidos

Como visto no tópico anterior, podemos formar um número quase ilimitado de materiais vítreos, pois existem várias famílias de vidros bem estudadas e com aplicações características, como por exemplo, vidros calcogenetos (selenetos, teluritos e sulfetos), vidros haleto (fluoretos) e os vidros óxidos (silicatos, aluminatos, germanatos e boratos).

Será dada atenção aos vidros óxidos uma vez que possuem maior importância comercial e a maioria das teorias para formação de vidro têm se preocupado principalmente com a formação desta família de vidros (VARSHNEYA, 1993). Dentro dessa divisão, existem ainda diversas composições que podem ser produzidas com diferentes formadores, modificadores e intermediários de rede de vidro. Na Tabela 2.2 estão listados cada um desses elementos de acordo com sua respectiva função para a formação de vidros óxidos.

Os formadores de vidro constituem a espinha dorsal do vidro e, geralmente, podem formar um vidro com técnicas laboratoriais comuns. Os óxidos  $B_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $GeO_2$  e  $P_2O_5$ , são

Tabela 2.2 – Principais componentes formadores, modificadores e intermediários para fabricação de vidros óxidos (SUN, 1947).

<b>Formadores</b>	<b>Modificadores</b>	<b>Intermediários</b>
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	BeO
GeO <sub>2</sub>	CaO	ZnO
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SrO	CdO
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BaO	PbO
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		TiO <sub>2</sub>
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
ZrO <sub>2</sub>		
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		

os formadores mais utilizados no fabrico de vidro. Os modificadores, que não formam um vidro em condições normais, mas são introduzidos no vidro para modificar suas propriedades, geralmente enfraquecem a estrutura do vidro, porém auxiliam a formação do vidro em temperaturas de fusão mais baixas. Os Intermediários, ocupam posições entre os formadores e os modificadores de vidro e em algumas situações podem contribuir com a formação do retículo (rede) (SUN, 1947).

Uma explicação da capacidade de formação de vidro óxidos ainda não foi dada, mas Zachariasen em seu artigo publicado em 1932 sobre o arranjo atômico em vidros, notou que os silicatos que formavam mais prontamente um vidro, ao invés de se cristalizarem, exibiam a capacidade de formar cadeias, na forma de conjuntos de tetraedros, conectados entre si pelos vértices. Sendo assim, Zachariasen estabeleceu que a formação de cadeias seria uma condição fundamental para a existência de um vidro e extraiu, como consequência deste requisito, outras conclusões sobre o arranjo ao redor dos átomos da rede. Estabeleceu algumas regras que devem ser obedecidas para um óxido formador de vidro. Levando em consideração que a forma vítrea de um óxido deve ter uma energia interna menor que o cristal desse mesmo óxido, abaixo seguem as regras (ZACHARIASEN, 1932):

1. Nenhum átomo de oxigênio pode estar ligado a mais do que dois cátions da rede;
2. O número de átomos de oxigênio ao redor dos cátions deve ser pequeno;
3. Os oxigênios compartilham vértices, mas não arestas ou faces;
4. Se for necessário que a rede seja tridimensional, pelo menos três vértices em cada poliedro devem ser compartilhados.

Todos os óxidos formadores de vidro conhecidos obedecem às regras de Zachariasen (ZACHARIASEN, 1932) e, logo depois da publicação de seu artigo, Warren publicou um artigo

em 1941, com o título “Resumo dos trabalhos sobre arranjo atômico em vidro”, no qual é apresentada uma série de estudos estruturais de vidros de silicatos usando difração de raios X e informações importantes foram obtidas sobre a forma como os íons alcalinos e alcalino-terrosos são incorporados na estrutura, onde as características significativas são (WARREN, 1941):

- Os cátions estão situados nos espaços largos e vazios da estrutura;
- Para cada ânion oxigênio adicional introduzido, uma ponte Si-O-Si é quebrada de modo que dois oxigênios não ligados, chamados na literatura de *nonbridging* (NBO), são formados.

Essas duas características estão ilustradas na Figura 2.3, para uma representação bi-dimensional da estrutura de um vidro silicato de sódio, em que é possível observar as ligações de oxigênios quebradas com a adição do óxido de sódio (WARREN, 1941).

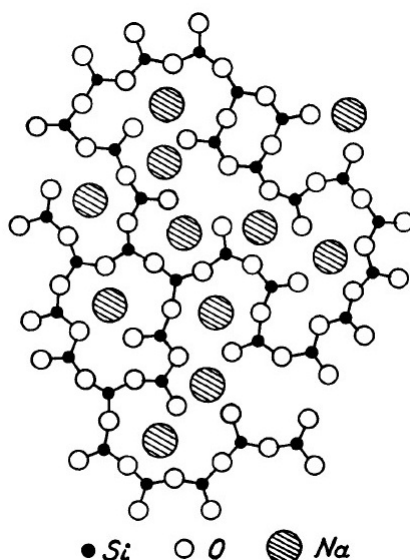


Figura 2.3 – Representação bi-dimensional da estrutura de um vidro silicato de sódio (WARREN, 1941)

Em silicatos de lítio cristalinos, por exemplo, os ânions silício-oxigênio variam com a concentração de Li. Considerando a mistura de óxidos  $(Li_2O)_x(SiO_2)_{1-x}$ ; a composição com  $x=0$  corresponde a uma estrutura na qual todos os quatro oxigênios estão ligados (bridging), ou seja, estão ligados a dois átomos de silício.

Zachariasen e Warrem trouxeram várias contribuições para o estudo de vidros óxidos, envolvendo vários sistemas de vidros aplicados na fotônica. Dentre os mais conhecidos estão os vidros de sílica pura, silicatos alcalinos, aluminatos, germanatos, borosilicatos, boratos, entre outros. Este trabalho traz resultados apenas dos sistemas de vidros boratos, mais especificamente, vidros aluminoboratos de bário. Abaixo segue uma breve revisão sobre vidros boratos.

### 2.1.4 Vidro Borato

O óxido de boro ( $B_2O_3$ ) é um dos mais importantes componentes formador de vidro. Formam vidros com alta transparência na região ultravioleta, visível e infravermelho do espectro eletromagnético. Além disso, apresentam baixas temperaturas de ponto de fusão, boa estabilidade térmica em altas temperaturas, propriedades ópticas não-lineares e piezoelétricas. Algumas composições podem solubilizar grandes quantidades de terras raras  $RE^{3+}$ , que são promissores para aplicações na fotônica (SWAPNA et al., 2013; SHAMSHAD et al., 2017; BUBNOVA et al., 2007). A Tabela 2.4, ao final deste tópico, faz um comparativo com algumas propriedades físicas e espectroscópicas das diferentes famílias de vidro em relação aos vidros boratos.

No vidro formado apenas com  $B_2O_3$ , a coordenação de oxigênio em torno de cada boro (B) é de apenas 3 e, portanto, a unidade estrutural básica é um triângulo  $BO_3$ . Acredita-se que o B está ligeiramente acima do plano dos três oxigênios e estão se conectando entre os triângulos vizinhos. A unidade de construção básica no óxido bórico é supostamente o grupo boroxol mostrado na Figura 2.4 (VARSHNEYA, 1993).

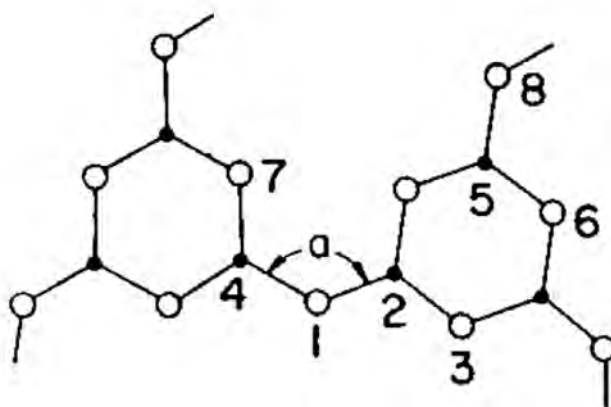


Figura 2.4 – Configuração do anel de boroxol (VARSHNEYA, 1993).

Os vidros boratos possuem ainda baixo custo e fácil preparação (PROKIC, 2006; ELKHOLY, 2010; EL-ADAWY et al., 2010). No entanto, a natureza higroscópica do vidro borato afeta negativamente a sua performance. Pesquisas intensivas têm se dedicado a melhorar a estabilidade ao adicionar diferentes tipos de metais alcalinos ( $Li_2O$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ) e alcalinos terrosos, RO (R= Mg, Ca, Sr, Ba), como modificadores e terras raras como dopantes (WARNER; RAWSON, 1978; PONTUSCHKA et al., 1982; LIU et al., 2007; GIEHL et al., 2013; SAEED; ELBASHAR; SHAZLY, 2015; KINDRAT et al., 2016; ZAMAN et al., 2016; CHANTHIMA et al., 2017). E pelo fato do boro ser um íon positivo trivalente, a introdução de um oxigênio de um óxido modificador para o vidro óxido bórico traz uma das duas possibilidades:

1. Converte o boro em seu estado de coordenação 3 ( $BO_3$ ) para um estado de coordenação 4 ( $BO_4$ );

2. Cria oxigênios não-ligados (NBO), formando unidades  $\text{BO}_3$ .

No grupo  $\text{BO}_3$ , uma carga negativa de cada oxigênio satisfaz as três cargas positivas no íon de boro. Após a conversão de  $\text{BO}_3$  para  $\text{BO}_4$ , todos os oxigênios permanecem ligados; a carga negativa adicional no grupo  $\text{BO}_4$  é satisfeita por um íon alcalino na vizinhança. A conectividade da rede aumenta e, conseqüentemente, as propriedades relacionadas com o fluxo diminuem (ou seja, a viscosidade aumenta) e a expansão térmica diminui (VARSHNEYA, 1993).

Sendo assim, os vidros boratos diferem dos demais óxidos formadores de vidros que são normalmente ligados por tetraedro, o boro pode existir na coordenação tetraédrica e trigonal. Este fato torna a estrutura dos boratos alcalinos uma rede tridimensional complexa composta de unidades estruturais maiores. Algumas destas unidades estruturais estão esboçadas na Figura 2.5 (KROGH-MOE, 1965).

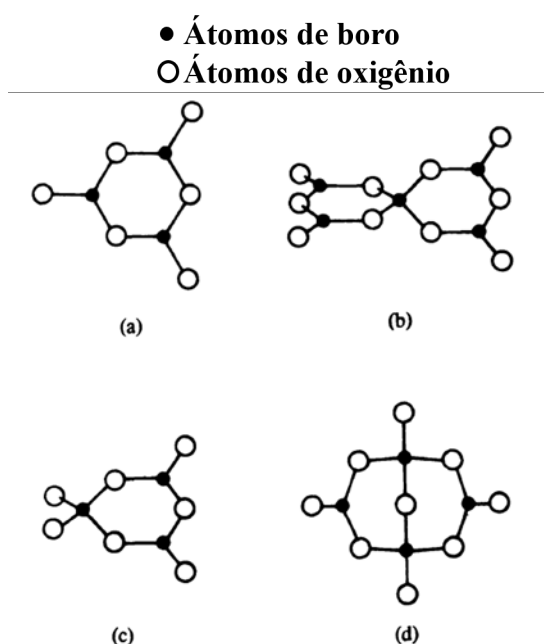


Figura 2.5 – Grupos de borato alcalino com menos de 34% mol de álcali (a) grupo boroxol, (b) grupo pentaborato, (c) grupo triborato e, (d) grupo diborato (KROGH-MOE, 1965).

As propriedades físicas de vidros boratos alcalinos, como densidade, coeficiente de expansão térmica, índice de refração, densidade e dureza são influenciadas com a adição do alcalino modificador (UHLMANN; SHAW, 1969; PADMAJA; KISTAIAH, 2009; SADDEEK; LATIF, 2004; PYE; FRECHETTE; KREIDL, 2012; OSIPOV et al., 2016). Isso foi atribuído a mudanças estruturais nas quais os grupos  $\text{BO}_4$  com oxigênio ligados são progressivamente substituídos por grupos trigonais com pelo menos um oxigênio não ligado (NBO) (ZARZYCKI, 1991; KROGH-MOE, 1965). A Figura 2.6 mostra os resultados obtidos em trabalho de Gooding e Turner sobre o coeficiente de expansão térmica dos vidros de borato de sódio em função do alcalino

adicionado. O coeficiente de expansão mostra um mínimo marcado em cerca de 16% do alcalino modificador ( $\text{Na}_2\text{O}$ ).

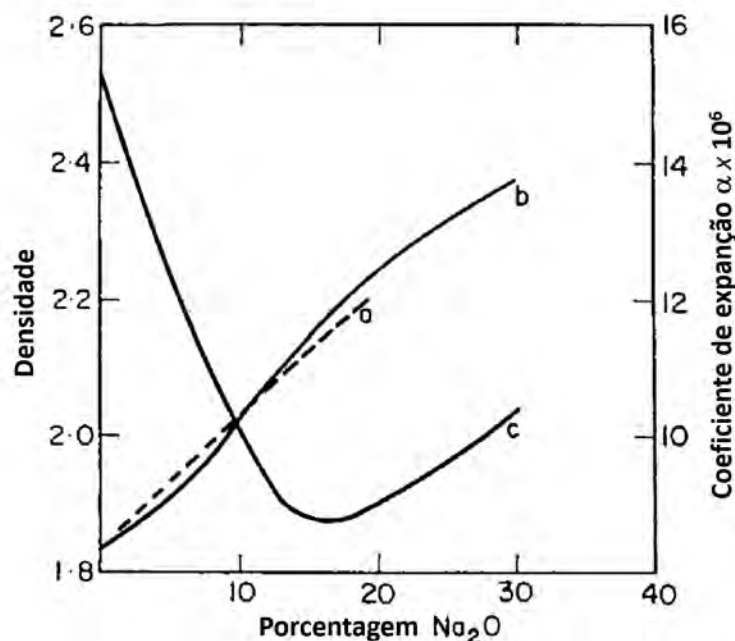


Figura 2.6 – Coeficiente de expansão térmica e densidade de vidros  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ : curva "a", densidade calculada; curva "b", densidade medida; curva "c", coeficiente de expansão térmica medido (GOODING; TURNER, 1934).

Este comportamento extremo (em vez de uma mudança quase linear como na composição encontrada em vidros silicatos) foi denominado "anomalia do boro". Biscoe e Warren explicaram a anomalia sugerindo que, inicialmente, a adição de cada íon alcalino ao óxido de boro faz com que um boro mude do estado  $\text{BO}_3$  para o estado  $\text{BO}_4$ . Não são criados NBO's, o aumento da conectividade faz com que a expansão térmica diminua e a viscosidade aumente. A conversão é interrompida em cerca de 16% mol do alcalino adicionado. Assim, novas adições causam a produção de NBO's, e um aumento resultante na expansão e diminuição da viscosidade (BISCOE; WARREN, 1938).

Posteriormente, Bray e O'Keefe determinaram experimentalmente a fração  $N_4$  do boro em seu estado de coordenação 4 ( $N_4 = \text{número de } \text{BO}_4 / \text{número total B}$ ) nos boratos alcalinos usando a técnica de ressonância magnética nuclear (RMN). Seus resultados são mostrados na Figura 2.6. Eles notaram que  $N_4$  aumenta com o álcali adicionado. No entanto, em vez de parar a cerca de 16% mol do alcalino, a conversão  $\text{BO}_3 \rightarrow \text{BO}_4$  parece continuar até cerca de  $N_4 = 0,45$  e só diminui depois, aproximando-se de zero a cerca de  $x = 70\%$  mol do alcalino. Essa evidência experimental sugeriu que o comportamento anômalo das propriedades em torno de 16 mol% de álcali adicionado tinha pouco a ver com essa conversão. É preciso investigar outras causas para a origem da anomalia do boro (BRAY; O'KEEFE, 1963).

De acordo com teoria de Kroh-Moe, a concentração de unidades  $\text{BO}_4$  em redes de

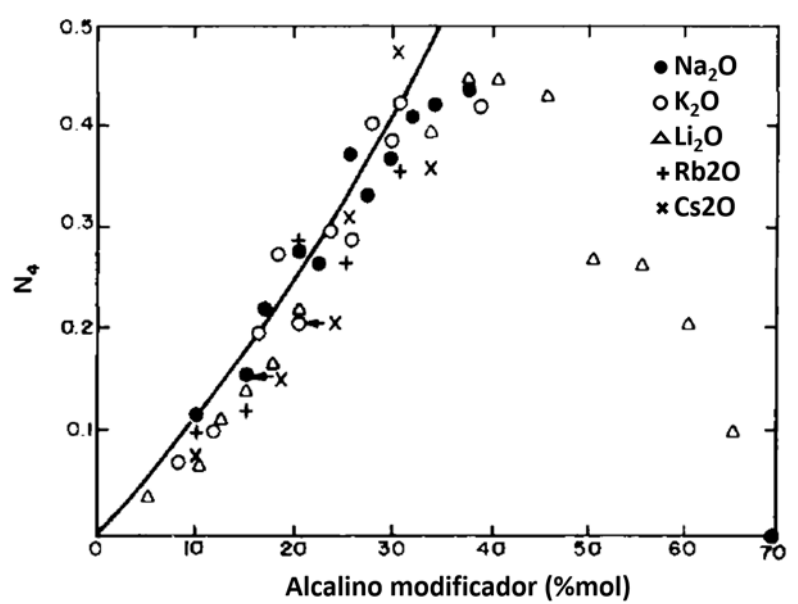


Figura 2.7 – Fração  $N_4$  de  $BO_4$  em vidros boratos alcalinos em função do alcalino ( $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $Li_2O$ ,  $Rb_2O$ ,  $Cs_2O$  %mol) (BRAY; O'KEEF, 1963).

borato alcalinos é dominante abaixo de 30%mol de modificador adicionado. Acima de 30%mol de conteúdo modificador adicionado, começa a formar NBO e a concentração de unidades  $BO_3$  passa a ser maior na estrutura do vidro (KROGH-MOE, 1965). Indicando que a anomalia ocorre em uma faixa muito mais ampla, até 30% (em vez da estreita faixa em torno de 16%). Sendo assim, é necessário considerar a anomalia do boro como uma manifestação de seus vários grupos atômicos, isto é, as estruturas mostradas na Figura 2.5. Nos quais o boro pode ser encontrado como uma função das várias adições dos alcalinos (VARSHNEYA, 1993).

Estudos recentes também mostraram a influencia da adição de alcalinos em vidros boratos, como por exemplo, a adição de óxido de bário ( $BaO$ ). Este modificador melhora as propriedades físicas do vidro, concedendo altos valores de índice de refração, transparência e densidade (KAPOOR et al., 2000; LOOS et al., 2015; LOOS et al., 2017). Para que os vidros boratos possam ainda ter outras propriedades melhoradas, vários trabalhos na literatura adicionam na rede do vidro agentes intermediários. O óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) que pode atuar tanto como modificador e formador da estrutura vítrea é um dos intermediários com destaque para a produção de vidros boratos em sistemas ternários. Estes, por sua vez, melhoram as propriedades mecânicas, aumentam a capacidade de formação, aumentam a durabilidade química e a estabilidade térmica dos vidros em troca de temperaturas de fusão mais altas (BUBNOVA et al., 2007; KHANNA et al., 2013; STEUDEL et al., 2016; LOOS et al., 2017; SHAMSHAD et al., 2017). Neste caso, o óxido de bário ( $BaO$ ), diminui a temperatura de fusão dos vidros (ZHANG; TASKINEN, 2016; CHEN; ZHU, 2012).

Abaixo, na Tabela 2.3, estão listados trabalhos da literatura científica no decorrer dos anos sobre vidros aluminoboratos de bário. É possível verificar que muitos estudos se

dedicaram a propriedades estruturais com relação a coordenação dos átomos de boro em torno dos átomos de oxigênio. As técnicas de raios X e ressonância magnética nuclear foram primordiais para a obtenção de informações a respeito da anomalia em vidros aluminoboratos de bário.

No entanto, é possível verificar ainda na Tabela 2.3 que não há estudos com relação a propriedades termo-ópticas. É possível observar também que estudos referentes a propriedades luminescentes não são tão usuais. Apenas alguns íons terras raras foram incorporados nesta matriz de vidro. Havendo a necessidade da realização de novos estudos para avaliar suas possíveis aplicações na fotônica como materiais promissores para sistemas de iluminação do estado sólido. Isto serviu como motivação neste trabalho para produzir vidros do sistema ternário aluminoboratos de bário dopados com íons terras raras.



Tabela 2.3 – Principais trabalhos da literatura no decorrer dos anos sobre o sistema ternário de vidros aluminoborato de bário e técnicas de caracterização utilizadas e/ou propriedades obtidas.

Ano	Referência bibliográfica	Dopante inserido	Técnicas de caracterização e/ou propriedades obtidas
1974	(LEVY et al., 1974)	1 e 3%mol de Ce	Absorção óptica e absorção induzida por radiação
1974	(BISHAY; QUADROS; PICCINI, 1974)	0,1 a 7,5% mol Ce <sup>3+</sup>	EPR
1977	(PAUL; YEE, 1977)	x mol% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (x= 0,25-32,5)	Densidade, espectro de absorção eletrônica e EPR
1982	(PONTUSCHKA et al., 1982)		EPR
1987	(PONTUSCHKA; ISOTANI; PICCINI, 1987)		EPR e absorção induzida por radiação
1992	(JAGANNATHAN; RAO; KUTTY, 1992)	Eu <sup>2+</sup>	Fluorescência e DRX
1994	(NERY et al., 1994)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Fe <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Termoluminescência, Absorção óptica e EPR
1999	(PERNICE et al., 1999)		FTIR, DTA, DRX e MEV
2001	(KLYUEV; PEVZNER, 2001)		Análise térmica (Tg) e coeficiente de expansão térmica
2003	(ROCHA; PONTUSCHKA; BLAK, 2003)	0,001 Fe (%massa) não intencional	Análise de impedância (IA) - Constante dielétrica e capacitância
2003	(REIS et al., 2003)	xFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> x= 0, 1, 2, 4, 8 e 10%mol	Espectroscopia de Mossbauer e Raman, densidade, durabilidade química, EPR, DRX e DTA
2004	(ROCHA et al., 2004)	0,001 Fe (%massa) não intencional	Correntes termicamente estimuladas despolarização (TSDC), linha de curto microondas (SLM), Análise de impedância (IA)
2008	(PEKGÖZLÜ; SEYYIDOĞLU; TAŞCIOĞLU, 2008)	Pb <sup>2+</sup>	Fotoluminescência e DRX
2010	(POLYAKOVA et al., 2010)		Raman e DRX
2012	(CHEN et al., 2012)		DRX, espectro no UV-Vis de reflectância difusa, fluorescência e FTIR
2013	(GIEHL et al., 2013)	MnO e MnO <sub>2</sub> (%mol)	EPR e Absorção óptica
2016	(OSIPOV et al., 2016)		NMR do <sup>11</sup> B e <sup>27</sup> Al e IR
2016	(GAO et al., 2016a)	Eu <sup>2+</sup> e Eu <sup>3+</sup>	Fluorescência, absorção no UV-vis-NIR, densidade e EPR
2016	(MARZOUK; FAYAD, 2016)	GeO <sub>2</sub> e Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FTIR, densidade, volume molar, absorção optica no UV, band gap (E <sub>opt</sub> ), energia de Urbach (δE) e índice de refração

Tabela 2.4 – Comparativo entre propriedades de sistemas vítreos em relação aos vidros boratos.

<b>Sistema vítreo</b>	<b>Densidade</b> (g/cm <sup>3</sup> )	<b>Índice de refração</b>	<b>Energia de fônon</b> (cm <sup>-1</sup> )	<b>Dureza</b> (GPa)	<b>Temperatura de fusão</b> (°C)	<b>Difusividade térmica</b> (× 10 <sup>3</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	<b>Intervalo de transmissão</b> (μm)
<b>Boratos</b>	2,692 (MARZOUK; FAYAD, 2016)	1,516 (AMERICA, 1994)	1350 (LAYNE; LOWDERMILK; WEBER, 1977)	5,2 (AMERICA, 1994)	1057–1316	1,74 (JACINTO et al., 2006a)	0,4–1,5 (MARZOUK; FAYAD, 2016)
<b>Silicatos</b>	2,2 (WANG; VOGEL; SNITZER, 1994)	1,46 (WANG; VOGEL; SNITZER, 1994)	1000 (WANG; VOGEL; SNITZER, 1994)	6,35 (AMERICA, 1994)	1400 (HEHLEN et al., 1997)	4,9 (BAESSO; SHEN; SNOOK, 1992)	0,2–2,5 (WANG; VOGEL; SNITZER, 1994)
<b>Aluminatos</b>	2,928 (SAMPAIO et al., 2000)	1,66647 (SAMPAIO et al., 2000)	800 (TANABE et al., 1993)	8,65 (SAMPAIO et al., 2000)	1470 (SAMPAIO et al., 2000)	5,5 (BAESSO et al., 1997)	
<b>Germanatos</b>	3,604 (AMERICA, 1994)	4,037 (AMERICA, 1994)	900 (LAYNE; LOWDERMILK; WEBER, 1977)		1200 (SHELBY, 1975)		
<b>Fluoretos</b>	5,0 (WANG; VOGEL; SNITZER, 1994)	1,5 (WANG; VOGEL; SNITZER, 1994)	500 (WANG; VOGEL; SNITZER, 1994)	2,25 (ZHU; PEYGHAMBARIAN, 2010)	900 (SONG; ZHANG; ZHU, 2016)	2,6 (LIMA et al., 1997)	0,2–7,0 (WANG; VOGEL; SNITZER, 1994)
<b>Fosfato</b>	2,51 (AMERICA, 1994)		1100 (LAYNE; LOWDERMILK; WEBER, 1977)	3,47 (SALAMA; EL-BATAL, 1994)	1100–1150 (SALAMA; EL-BATAL, 1994)	2,2 (MESSIAS et al., 2007)	
<b>Teluritos</b>	5,5 (WANG; VOGEL; SNITZER, 1994)	1,8–2,3 (WANG; VOGEL; SNITZER, 1994)	800 (WANG; VOGEL; SNITZER, 1994)		600–1000 (EL-MALLAWANY, 2016)	2,7 (LIMA et al., 2006)	0,4–5,0 (WANG; VOGEL; SNITZER, 1994)
<b>Calcogeneto</b>	4,51 (WANG; VOGEL; SNITZER, 1994)	2,83 (WANG; VOGEL; SNITZER, 1994)	300 (WANG; VOGEL; SNITZER, 1994)	4,50 (LIMA et al., 2001)	600–1100 (SANGHERA; SHAW; AGGARWAL, 2002)	2,7 (LIMA et al., 2001)	0,8–16 (WANG; VOGEL; SNITZER, 1994)

## 2.2 Terras Raras

Os elementos terras raras (TR), pertencentes a família dos lantanídeos, possuem a camada 4f semi preenchida, o que permite uma infinidade de transições possíveis para a emissão de luz em diversos comprimentos de onda. Sendo que cada elemento possui características específicas. O TR são constituídos de 15 elementos com número atômico de 57 - 71 (lantânio ao lutécio), além de mais dois elementos do grupo 3B da tabela periódica, o escândio (Sc, Z=21) e o ítrio (Y, Z=39) (DIGONNET, 2001).

O termo “*terras*” deve-se ao fato de que, ao longo dos séculos XVIII e XIX, tais elementos foram isolados a partir de seus minerais na forma de óxidos, já que a palavra “*terra*” era, à época, uma designação geral para óxidos metálicos. Já o termo “*raras*” deve-se ao fato de que tais elementos foram inicialmente encontrados apenas em alguns minerais de regiões próximas a Ytterby, na Suécia, sendo que sua separação era consideravelmente complexa (FILHO; SERRA, 2014).

Assim, a expressão “*terras raras*” emite uma ideia errônea acerca desse grupo, já que designa elementos que não são raros, pois são encontrados amplamente em toda crosta terrestre. O cério, lantânio e neodímio, por exemplo, são mais abundantes do que o cobalto, níquel e chumbo; já os mais raros, túlio e lutécio, possuem ocorrência maior do que os metais preciosos, como a prata e a platina (FILHO; SERRA, 2014).

Os lantanídeos são usados como materiais magnéticos e na fotônica e oferecem uma ampla gama de aplicações. Do ponto de vista científico, os materiais dopados com lantanídeos atraem cada vez maior interesse devido às suas propriedades físicas particulares, ou seja, a configuração eletrônica envolvendo elétrons na camada 4f. Estas propriedades levam à observação de fenômenos novos e faz-se necessário conhecer tais elementos (YASAKA; KAEWKHAO, 2015).

### 2.2.1 Configuração eletrônica dos íons Terras Raras

Alguns íons terras raras podem ser encontrados em estados de oxidação +2 (bivalentes) e +4 (tetravalentes), no entanto o estado de oxidação +3 é característico de todos os lantanídeos, uma vez que são mais estáveis. Na Tabela 2.5 estão listados as configurações eletrônicas dos íons terras raras neutro e em seu estado de oxidação +3 ( $\text{Ln}^{3+}$ ) (BUONO-CORE; LI; MARCINIAK, 1990).

A configuração eletrônica para os lantanídeos é a da estrutura do gás nobre xenônio (Xe) podendo ser adicionado até 14 elétrons na camada 4f. O Xe possui número atômico 54 e apresenta a seguinte configuração eletrônica:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ . Sendo assim, a configuração eletrônica dos terras raras pode ser dada por  $[\text{Xe}]4f^n$ , com n variando de 0 a 14, conforme visto na Tabela 2.5 (BUONO-CORE; LI; MARCINIAK, 1990).

Quando ionizados no seu estado de oxidação +3, os lantanídeos trivalentes perdem

Tabela 2.5 – Configuração eletrônica dos elementos TR (lantanídeos) e seus estados de oxidação 3+ (BUONO-CORE; LI; MARCINIAK, 1990).

Número Atômico	Símbolo	Nome	Configuração eletrônica (Ln)	Configuração eletrônica ( $Ln^{3+}$ )
57	La	Lantânio	[Xe] $5d^1 6s^2$	[Xe] $4f^0$
58	Ce	Cério	[Xe] $4f^1 5d^1 6s^2$	[Xe] $4f^1$
59	Pr	Praseodímio	[Xe] $4f^3 6s^2$	[Xe] $4f^2$
60	Nd	Neodímio	[Xe] $4f^4 6s^2$	[Xe] $4f^3$
61	Pm	Promécio	[Xe] $4f^5 6s^2$	[Xe] $4f^4$
62	Sm	Samário	[Xe] $4f^6 6s^2$	[Xe] $4f^5$
63	Eu	Európio	[Xe] $4f^7 6s^2$	[Xe] $4f^6$
64	Gd	Gadolíneo	[Xe] $4f^7 5d^1 6s^2$	[Xe] $4f^7$
65	Tb	Térbio	[Xe] $4f^9 6s^2$	[Xe] $4f^8$
66	Dy	Disprósio	[Xe] $4f^{10} 6s^2$	[Xe] $4f^9$
67	Ho	Hólmio	[Xe] $4f^{11} 6s^2$	[Xe] $4f^{10}$
68	Er	Érbio	[Xe] $4f^{12} 6s^2$	[Xe] $4f^{11}$
69	Tm	Túlio	[Xe] $4f^{13} 6s^2$	[Xe] $4f^{12}$
70	Yb	Ítérbio	[Xe] $4f^{14} 6s^2$	[Xe] $4f^{13}$
71	Lu	Lutécio	[Xe] $4f^{14} 5d^1 6s^2$	[Xe] $4f^{14}$

três elétrons das camadas mais externas 6s e 5d. No entanto, apenas o cério, o gadolíneo e o lutécio apresentam elétrons na camada 5d, para os demais Ln em que o nível 5d encontra-se desocupado, há a remoção de um elétron do nível 4f. Dessa forma, dois elétrons no nível 6s e um elétron do nível 5d (caso haja) ou 4f são removidos e os elétrons dos níveis 5s e 5p permanecem inalterados (WYBOURNE, 1965).

Posto isto, os elétrons da camada 4f são blindados, protegidos do ambiente, especialmente pelos orbitais 5s e 5p, cujas funções de onda apresentam maior extensão radial que os orbitais 4f. Essa blindagem impede que os elétrons 4f sofram interação com o campo ligante ao redor do íon terra rara, e portanto a perturbação de seus níveis de energia é pequena, resultando em transições eletrônicas discretas entre os níveis 4f (WYBOURNE, 1965).

Devido a essa blindagem, ocorre uma diminuição no número de elétrons das camadas 4f do lantânio para o lutécio. Esta diminuição é conhecida como contração dos lantanídeos. A contração dos lantanídeos é resultado da imperfeita blindagem de um elétron 4f por outro elétron 4f. À medida que a carga nuclear, e assim a população de elétrons 4f, aumenta, a proteção imperfeita ocasionada pela natureza dirigida desses orbitais faz com que cada elétron 4f tenha uma atração eletrostática adicional pelo núcleo. O resultado é uma diminuição no tamanho de todo o arranjo  $4f^n$  e, portanto, nos tamanhos dos átomos e dos íons, com um número crescente de átomos. A contração lantanídica é mostrada de forma mais notável pelos íons  $Ln^{3+}$ , como podemos visualizar na Figura 2.8 onde é visto que embora haja um aumento nos tamanhos dos átomos para os íons trivalentes, ocorre uma diminuição na proteção da blindagem do lantânio para lutécio (MOELLER, 1975).

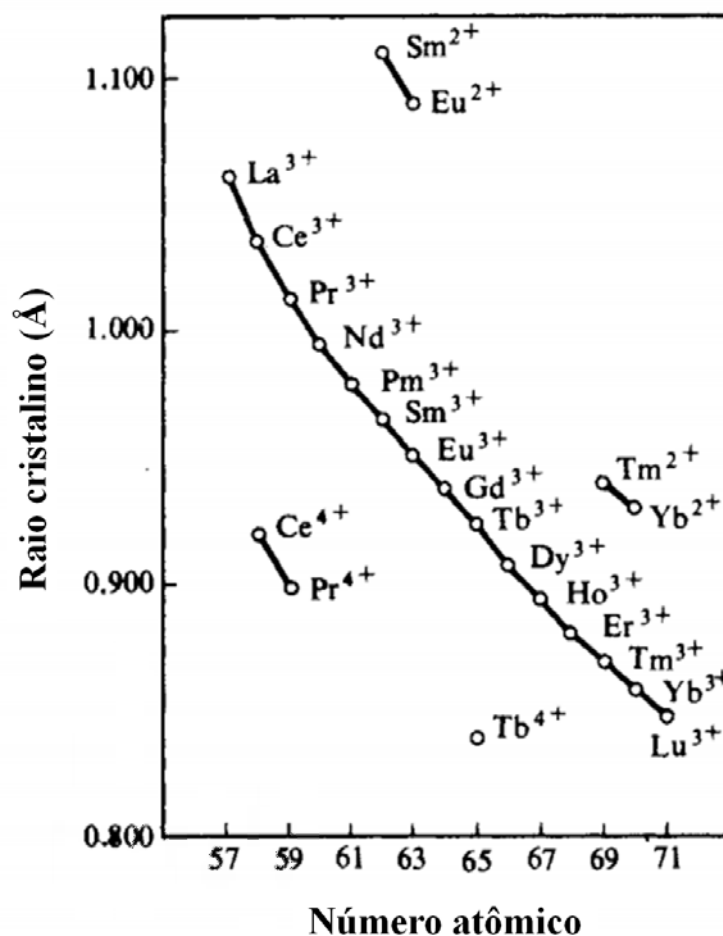


Figura 2.8 – Contração do lantanídeos representado pelo número atômico em função do raio cristalino para os íons TR (MOELLER, 1975).

Isso faz com que as transições de elétrons ocorram apenas entre os subníveis 4f–4f, chamadas de transições intraconfiguracionais, conferindo linhas estreitas nos espectros de absorção resultando em interações fracas com a matriz hospedeira. Pois a influência da rede hospedeira nas transições ópticas dentro da configuração 4f<sup>n</sup> é pequena (mas essencial). Dependendo da matriz hospedeira, a largura da banda de absorção pode variar, mais largas para matrizes de vidro e mais estreitas para íons terras raras hospedados em matrizes cristalinas (DIGONNET, 2001; BUONO-CORE; LI; MARCINIAK, 1990). A Figura 2.9 apresenta uma parte substancial dos níveis de energia originados da configuração 4f<sup>n</sup> em função de n para os íons lantanídeos trivalentes.

As transições 4f-4f podem ser bem intensas, por isso no início dos estudos dos espectros de íons terras raras, foram atribuídas equivocadamente a mecanismos de interação de dipolo elétrico. No entanto, de acordo com a regra de seleção de Laporte (GASIOROWICZ, 2003), as transições entre estados de mesma paridade (dentro de uma mesma configuração)

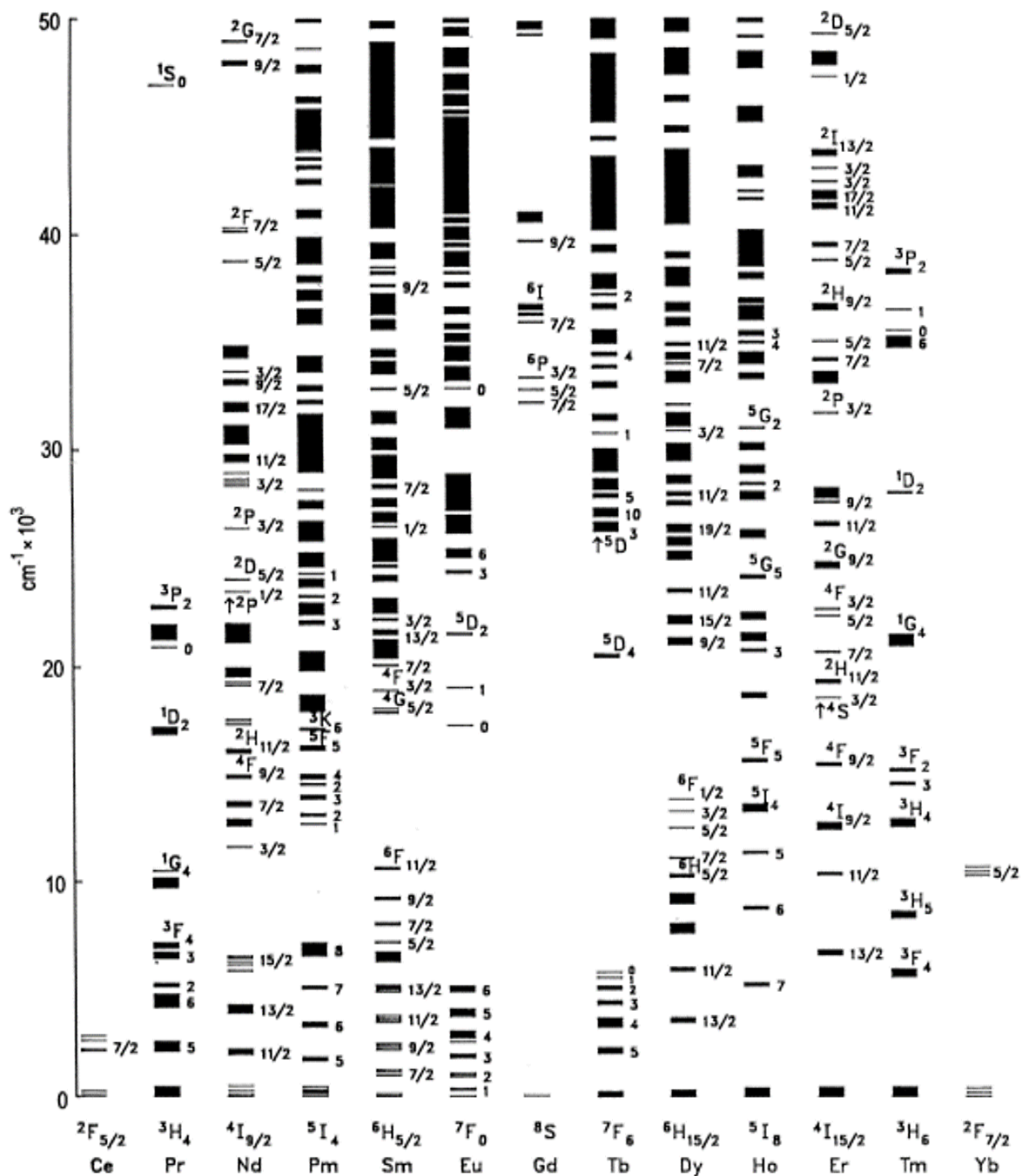


Figura 2.9 – Níveis de energia das configurações  $4f^n$  dos íons de lantanídeos trivalentes (CARNALL et al., 1989).

são proibidas por dipolo elétrico.

$$\Delta l = 0, \pm 1 \quad (2.1)$$

Outras regras de seleção para transições deste tipo são,  $\Delta S = 0$  e  $\Delta J = 0, \pm 1$  ( $J = L + S$ ). Assim as transições  $4f-4f$  violariam várias regras de seleção e, portanto não deveriam ocorrer por dipolo elétrico entre estados  $4f$  puros. No entanto, as transições eram observadas, e com altas intensidades.

O interesse pelas intensidades dos espectros de lantanídeos foi iniciado com um artigo publicado em 1937 por Van Vleck (VLECK, 1937). Em seu artigo, Van Vleck dizia que as linhas nítidas nos espectros de íons lantanídeos trivalentes podiam ser atribuídas às transições dentro da configuração  $4f^n$ , como às transições entre essa e a configuração de mais alta energia  $4f^{n-1}5d$ . De acordo com a regra de seleção de paridade 2.4, no último caso as transições ocorreriam por um mecanismo de dipolo elétrico permitido, mas no caso anterior, poderiam ocorrer apenas por mecanismo de dipolo elétrico forçado, dipolo magnético ou quadrupolo elétrico. Então, Van Vleck calculou as intensidades esperadas com base em cada um desses mecanismos e concluiu que, já que a intensidade esperada por mecanismo de dipolo elétrico era muito maior do que aquela observada experimentalmente (excluindo assim, a possibilidade de transições f-d), qualquer um dos outros mecanismos poderia ocorrer.

Anos mais tarde, surgiram propostas bem sucedidas que consideravam que os estados  $4f$  dos íons terras raras trivalentes não seriam puros, mas sim, que seriam melhor descritos como uma "mistura" de suas funções de onda com àquelas da configuração  $4f^{n-1}5d$ . Dessa maneira, a paridade dos estados resultantes dessa mistura não seria mais bem definida como para os estados puros, e assim, as transições poderiam ser atribuídas a um mecanismo de dipolo elétrico forçado. Estas propostas resultaram no desenvolvimento da reconhecida teoria de Judd-Ofelt (JUDD, 1962; OFELT, 1962) que tem sido utilizada até os dias atuais em estudos relacionados às intensidades dos espectros.

Judd e Ofelt explicaram as absorções e emissões nos TR considerando a ação de um potencial perturbativo gerado pela rede cristalina, suficiente para promover a mistura dos estados  $4f^n$  com os estados  $4f^{n-1}5d$  produzindo estados com paridades mistas. Desta forma, o operador momento de dipolo ao atuar sobre os estados de paridades mistas relaxa a regra e promove as transições via dipolos elétricos forçados. A teoria elaborada pelos autores considera a estrutura de um cristal e pode, em alguns casos, serem estendidas aos vidros (JUDD, 1962; OFELT, 1962). No subtópico 2.2.3 será apresentado as diferentes perturbações percebidas pelos íons TR decorrentes da abertura das subcamadas do nível  $4f^n$  que resulta nas emissões e absorções radiativas que observamos nos íons TR.

Semelhante as transições de dipolo elétrico, as transições de dipolo magnético também podem ocorrer e são permitidas pela paridade entre os estados  $4f^n$  e sujeita às seguintes

regras de seleção:

$$\Delta l = \Delta L = 0 \quad (2.2)$$

$$\Delta S = 0 \quad (2.3)$$

$$|\Delta J| = 0, \pm 1 \quad (2.4)$$

Nas matrizes vítreas são observados os dois tipos de transições (por dipolo elétrico e dipolo magnético). As transições eletrônicas entre os níveis de energia dependem da simetria local ocupada pelo íon TR, atribuindo diferentes probabilidades de transições entre os níveis e que podem ser classificadas em duas categorias: transições radiativas e transições não radiativas. Estas transições não radiativas serão melhor discutidas no subtópico 2.3.2.

## 2.2.2 Notação espectroscópica

Para facilitar o entendimento das transições envolvendo os níveis eletrônicos dos íons terras raras usados neste trabalho, será apresentada uma breve explicação da determinação dos seus níveis de energia. Como base, será utilizado a teoria do átomo monoelétrônico, um caso simples em que um átomo possui apenas um elétron, o átomo de hidrogênio. A explicação para um átomo monoelétrônico torna mais fácil o entendimento em comparação com o tratamento quântico de um átomo multieletrônico.

Será feita uma abordagem qualitativa do significado dos números quânticos  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  e  $m_s$  e seus possíveis valores. Na Tabela 2.6 estão representados os números quânticos essenciais para determinar os estados eletrônicos de um átomo.

Tabela 2.6 – Números quânticos para elétrons em átomos.

Número quântico	Símbolo	Valor
Principal	$n$	Qualquer número inteiro maior que 0
Orbital	$l$	Inteiros até $(n-1)$
Magnético	$m_l$	Inteiros de -1 até +1
spin	$m_s$	$\pm 1/2$

O número quântico  $n$  é considerado o número quântico principal e representa os níveis ou camadas de energia, existem diferentes valores que dividem os orbitais em camadas. Os valores de  $n$  estão expressos na Tabela 2.7 e são números inteiros maiores que zero ( $n=1, 2, 3, 4, 5, \dots$ ). Sendo que cada camada pode comportar um dado valor de elétrons, também é dado na Tabela 2.7.

O número quântico  $l$  determina o momento angular dos elétrons quando ele se move em seu orbital, os valores de  $l$  dependem dos valores de  $n$ , e possuem qualquer valor partindo



Tabela 2.7 – Valores atribuídos aos números quânticos em cada subcamada (adaptada) (EISBERG; RESNICK, 1979).

Nome da subcamada	n	l	$m_l$	$m_s$	Capacidade da subcamada $2(2l+1)$
1s	1	0	0	$\pm 1/2$	2
2s	2	0	0	$\pm 1/2$	2
2p	2	1	-1, 0, +1	$\pm 1/2$	6
3s	3	0	0	$\pm 1/2$	2
3p	3	1	-1, 0, +1	$\pm 1/2$	6
4s	4	0	0	$\pm 1/2$	2
3d	3	2	-2, -1, 0, +1, +2	$\pm 1/2$	10
4p	4	1	-1, 0, +1	$\pm 1/2$	6
5s	5	0	0	$\pm 1/2$	2
4d	4	2	-2, -1, 0, +1, +2	$\pm 1/2$	10
5p	5	1	-1, 0, +1	$\pm 1/2$	6
6s	6	0	0	$\pm 1/2$	2
4f	4	3	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	$\pm 1/2$	14
5d	5	2	-2, -1, 0, +1, +2	$\pm 1/2$	10
6p	6	1	-1, 0, +1	$\pm 1/2$	6
7s	7	0	0	$\pm 1/2$	2

de zero até  $n - 1$ . Na notação espectroscópica, aos diferentes valores de  $l$  cada valor numérico é representado por uma letra, como descrito detalhadamente na Tabela 2.8, e Tabela 2.7.

Tabela 2.8 – Notação espectroscópica para  $l$ .

l	0	1	2	3	4	5	6	...
Notação espectroscópica	s	p	d	f	g	h	i	...

O número quântico  $m_l$  determina, por sua vez, a orientação espacial do momento angular, ou seja, ele determina onde os orbitais estão no espaço. Seus valores dependem do valor de  $l$ , e seus valores variam de  $-l$  até  $+l$ .

O número quântico de spin de um elétron é  $s$  e  $m_s$  é sua projeção na direção de  $m_l$ ,  $m_s$  está relacionado com o momento angular de um elétron girando em torno de seu próprio eixo. Este momento angular é diferente do momento angular  $l$ , o qual representa o momento angular do elétron ao redor do núcleo. O spin do elétron é constante e pode ter duas orientações, pode receber os valores de  $+1/2$  e  $-1/2$  em qualquer orbital.

Sendo assim, os estados eletrônicos de um átomo monoelétrônico são especificados pelos números quânticos  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ ,  $s$  e  $m_s$ , como exemplificados acima. Os valores que estes números quânticos podem assumir estão na Tabela 2.7. No entanto, quando temos sistemas com mais de um elétron, as interações eletrônicas devem ser incluídas e o estado total do átomo é descrito por novos números quânticos  $L$ ,  $M_L$ ,  $S$  e  $M_S$ , construídos a partir dos estados monoelétrônicos  $l$ ,  $m_l$ ,  $s$  e  $m_s$ . Os íons TR trivalentes utilizados neste trabalho ( $Dy^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$  e

Eu<sup>3+</sup>) são casos multieletrônicos e será apresentado a determinação dos níveis de energia apenas do Tm<sup>3+</sup> como um exemplo.

### 2.2.3 Acoplamento de Russell-Sanders ou LS

Como mencionado no subtópico 2.2.1, as emissões e absorções radiativas que observamos nas TR decorrentes da quebra da degenerescência da configuração 4f, são provocadas por interações descritas pelo Hamiltoniano (H) do sistema íon-hospedeiro com diferentes termos, mostrados abaixo:

$$H = H_0 + H_{el} + H_{SO} + H_{cc} \quad (2.5)$$

em que

- $H_0$  representa o Hamiltoniano do campo central devido à interação entre os elétrons e o núcleo do íon;
- $H_{el}$  representa a interação eletrostática entre os elétrons (repulsão coulombiana residual);
- $H_{SO}$  é o termo de interação entre os momentos angulares orbitais e de spin (interação spin-órbita);
- $H_{cc}$  descreve a interação entre o íon terra rara e o campo cristalino da matriz hospedeira na vizinhança do íon.

Como estas soluções são construídas a partir de estados hidrogênicos, o momento angular orbital total L e o spin total S são autovalores exatos do hamiltoniano. L e S são as somas vetoriais dos números quânticos orbital e de spin de todos os elétrons 4f no íon. Cada elétron na subcamada f contribui com um número quântico orbital de L= 3 e spin de 1/2. O momento angular orbital total é especificado pelas letras maiúsculas S, P, D, F, G, H, I, K, . . . para representar L= 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, . . . , respectivamente. Neste esquema, L e S são adicionados ao vetor para formar o momento angular total J, e os estados são rotulados como  $^{2S+1}L_J$ . Os números quânticos (L, S e J) definem os termos da configuração, todos degenerados na aproximação do campo central, como ilustrado na Figura 2.10 e melhor explicados a seguir.

Os três primeiros termos do Hamiltoniano total (H) são referentes ao Hamiltoniano do íon livre ( $H_{ionlivre}$ ). A abordagem padrão para tratar o íon livre é empregar a aproximação do campo central, na qual cada elétron é assumido para se mover independentemente em um potencial simétrico esfericamente formado pelo núcleo e o potencial médio de todos os outros elétrons.

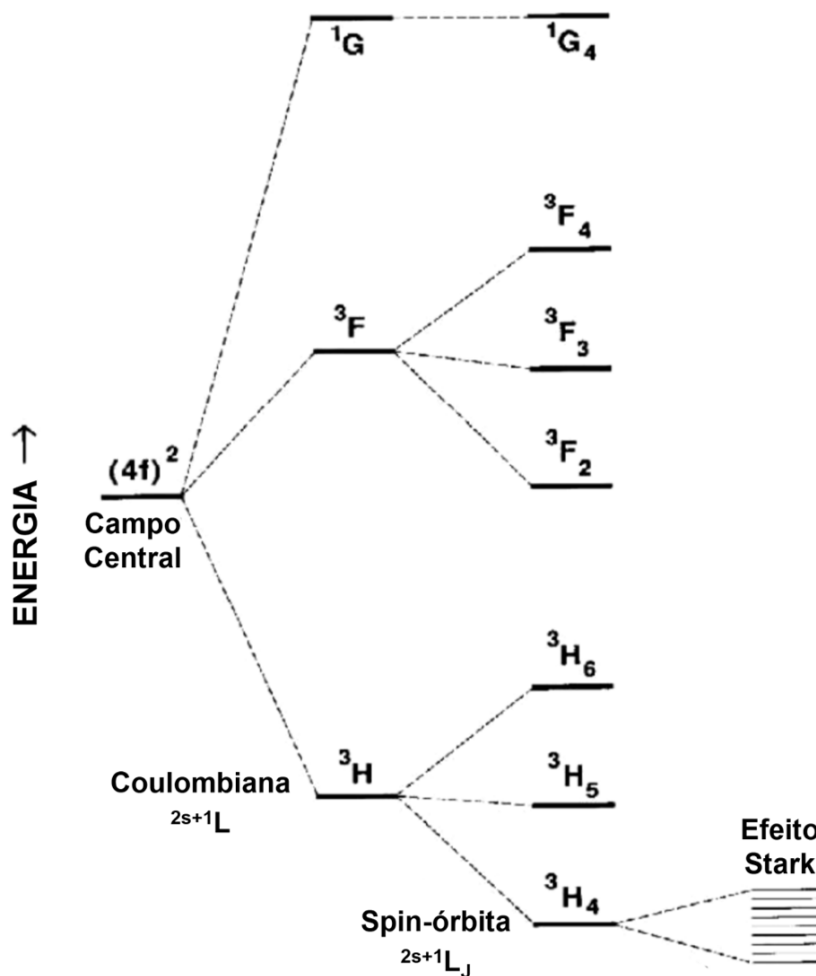


Figura 2.10 – Diagrama de níveis de energia ilustrando a hierarquia das interações (DIGONNET, 2001).

Logo em seguida, a interação entre os elétrons a ser incluída é a coulombiana ou eletrostática (elétron-elétron) que é originada pela interação entre os elétrons da mesma camada, essa interação causa uma separação da camada 4f em diferentes níveis de aproximadamente  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Na interação coulombiana os momentos angulares de spin de cada elétron,  $s_i$ , interagem entre si para formar o momento angular de spin total dado por  $S = \sum s_i$ , e separadamente, os momentos angulares orbitais,  $l_i$ , acoplam-se para formar o momento angular orbital total,  $L = \sum l_i$ . A Figura 2.10 mostra como a interação eletrostática eleva a degeneração angular e produz um espectro de estados cujas energias agora dependem de L e S, mas não de J.

Em seguida, na hierarquia, a interação spin-órbita (conhecida também como acoplamento Russell-Saunders ou LS) é considerada a mais forte das interações magnéticas. A interação spin-órbita eleva a degeneração no momento angular total e divide os termos LS em níveis J (veja a Figura 2.10). Isto é feito considerando-se a interação spin-órbita entre os vetores momento angular S e L, estes são acoplados formando um J ( $J = S + L$ ), momento angular total.

Visto que o momento angular orbital total  $L$  é especificado pelos dois números quânticos  $l$  e  $m_l$ , enquanto que  $S$  é especificado pelos números quânticos  $s$  e  $m_s$ . A soma desses dois vetores, devido ao acoplamento spin-órbita resulta no momento angular total, representado pelo vetor  $J$ , o que resulta em  $m_j = m_l + m_s$ . Como o maior valor possível de  $m_l$  é  $l$  e o maior valor possível de  $s$  é  $1/2$ , então o maior valor possível de  $m_j$  será  $m_{j \max} = l + 1/2$ . E as degenerescências do momento angular total são desdobradas em  $J$  níveis dados por  $|L-S| \geq J \leq |L+S|$ . O estado eletrônico total de um átomo/íon ou termo de multiplete na notação espectroscópica é dado por  $^{2S+1}L_J$ , sendo que  $2S+1$  representa a multiplicidade de spin.

Quando o íon é incorporado em uma matriz sólida ocorre a interação com o campo cristalino (ou campo ligante no caso de vidros), conforme pode ser observado na Figura 2.10, representado pelo quarto termo do Hamiltoniano. Os íons TR experimentam a ação do campo elétrico da vizinhança local da rede cristalina. Porém, esse campo cristalino da vizinhança impõe apenas pequenas perturbações nas transições internas das camadas  $4f^{m-1}$  devido à blindagem eletrostática realizada pela camada fechada  $5s^2 5p^6$ . Portanto a última perturbação sofrida pelo íon TR está relacionada com o campo cristalino, que descreve a influência do campo elétrico criado pelas cargas que cercam o TR. O campo gerado pela distribuição de cargas dos sítios do cristal atua como uma perturbação, levando a degenerescência dos níveis  $J$  em subníveis Stark. O número de subníveis Stark depende da simetria do cristal e do número de elétrons envolvidos. As distâncias típicas entre os subníveis Stark são de centenas de  $\text{cm}^{-1}$  ( $10^2 \text{ cm}^{-1}$ ).

Portanto, cada TR tem um diagrama de energia diferente com diferentes absorções e emissões que podem ir desde o ultravioleta (UV) ao infravermelho (IR). A posição destes níveis de energia depende da combinação de diferentes interações: campo central, repulsão coulombiana, acoplamento spin-órbita e a interação com o campo cristalino. Todas estas interações resulta numa subdivisão de níveis de energia mostrado na Figura 2.10.

## 2.2.4 Características do Disprósio (Dy)

O elemento disprósio é representado na tabela periódica dos elementos químicos com o símbolo Dy, com massa atômica igual a 162,5 u e número atômico igual a 66 e ele apresenta a seguinte configuração eletrônica  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^{10} 6s^2$ . Em seu estado de oxidação +3, fica com 9 elétrons na camada 4f, esta camada pode suportar 14 elétrons, dessa forma o cálculo para os níveis de energia trata o  $Dy^{3+}$  com 5 "buracos" opticamente ativos.

O terra rara disprósio foi escolhido como dopante pelo fato de possuir duas bandas de emissão intensa na região do visível correspondente às transições  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$  (amarelo) e  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$  (azul), o que permite ao disprósio por si só uma emissão próximo da luz branca e com forte fluorescência (BUONO-CORE; LI; MARCINIAK, 1990; LIU; JACQUIER, 2005).

Dessa forma, o disprósio é um dos terras raras mais utilizados para produção de

materiais como fonte emissora de luz branca, no entanto, como a emissão na cor amarela é mais forte, o branco não é um branco "puro", mas um branco pálido (SHAMSHAD et al., 2016). Vários trabalhos na literatura discutem formas de garantir emissões na região mais próxima do branco utilizando íons  $Dy^{3+}$  (SWAPNA et al., 2013; XIONG et al., 2014; SHANMUGAVELU; KUMAR, 2014; YASAKA; KAEWKHAO, 2016; MEZA-ROCHA et al., 2016a; MEZA-ROCHA et al., 2016c; MISHRA et al., 2016; SHAMSHAD et al., 2017).

Abaixo, na Tabela 2.9 segue alguns dos possíveis níveis de absorção do íon  $Dy^{3+}$  e na Tabela 2.10 temos suas possíveis transições na região do visível e seus respectivos comprimentos de onda de emissão aproximado.

Tabela 2.9 – Possíveis níveis de absorção do terra rara disprósio (DIGONNET, 2001).

Transição	Energia ( $cm^{-1}$ )	Comprimento de onda (nm)
${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$	3530	2830
${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$	5900	1695
${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{9/2} + {}^6F_{11/2}$	7810	1280
${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{7/2} + {}^6F_{9/2}$	9090	1100
${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$	10280	973
${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{7/2}$	11040	906
${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{5/2}$	12440	804
${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{3/2}$	13300	752
${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$	21142	473
${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	22371	447
${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$	25839	387
${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4M_{15/2} + {}^6P_{7/2}$	28736	348

Tabela 2.10 – Possíveis transições do íon  $Dy^{3+}$  na região do visível.

Transição	Comprimento de onda (nm)
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$	480
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$	575
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$	665

## 2.2.5 Características do Túlio (Tm)

O elemento túlio é representado na tabela periódica dos elementos químicos com o símbolo Tm, com massa atômica igual a 168,9 u e número atômico igual a 69 e ele apresenta a seguinte configuração eletrônica  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^{13} 6s^2$ . Como podemos ver, o túlio possui 13 elétrons na camada 4f, e seus estados de oxidação podem ser +3 e +2.

Quando o elemento perde 2 elétrons, ele permanece com 13 elétrons na camada 4f, quando perde 3 elétrons, fica com 12 elétrons nesta camada. Neste trabalho, o túlio será utilizado em seu estado de oxidação +3, ou seja, com dois "buracos" opticamente ativos.

O terra rara túlio foi escolhido como dopante neste trabalho devido sua forte emissão no azul consequência da transição  $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$  centrada em aproximadamente 455 nm. Essa característica torna o túlio um bom dopante para produção de LEDs e lasers azul (SESHAGIRI et al., 2010; HASNIMULYATI et al., 2017; KUMAR; KUMAR; BHATTACHARJEE, 2017).

Outro ponto importante e motivo principal da escolha do  $Tm^{3+}$  é a transferência de energia mútua com o elemento terra rara disprósio (HU et al., 2014). Como citado anteriormente, a introdução do  $Dy^{3+}$  em vidros para produção de LED branco possui emissão no amarelo muito intensa, tornando a emissão "branco amarelada", uma tentativa de tornar a emissão mais próxima do branco puro, é intensificando a emissão no azul com a introdução do  $Tm^{3+}$ , esta codopagem é reportada em vários trabalhos em que o  $Tm^{3+}$  é introduzido para ajustar a proporção de emissão amarela para azul e obter uma luz branca com maior pureza de cor (LAKSHMINARAYANA; YANG; QIU, 2009; GAO et al., 2016b; CHEN et al., 2016; CHEN et al., 2017b; GÓRNY et al., 2018).

Abaixo, na Tabela 2.11, segue alguns possíveis níveis de absorção do íon terra rara túlio e na Tabela 2.12 estão as possíveis transições eletrônicas com emissão de radiação na região do visível para o  $Tm^{3+}$ .

Tabela 2.11 – Possíveis níveis de absorção do terra rara túlio (DIGONNET, 2001).

Transição	Energia ( $cm^{-1}$ )	Comprimento de onda (nm)
$^3H_6 \rightarrow ^3F_4$	6000	1667
$^3H_6 \rightarrow ^3H_5$	8270	1209
$^3H_6 \rightarrow ^3H_4$	12660	790
$^3H_6 \rightarrow ^3F_3$	14640	683
$^3H_6 \rightarrow ^3F_2$	15200	658
$^3H_6 \rightarrow ^1G_4$	21600	463
$^3H_6 \rightarrow ^1D_2$	28090	356
$^3H_6 \rightarrow ^3P_0$	26110	283

Tabela 2.12 – Possíveis transições do íon  $Tm^{3+}$  na região do visível.

Transição	Comprimento de onda (nm)
$^1D_2 \rightarrow ^3F_4$	455
$^1G_4 \rightarrow ^3H_6$	476

## 2.2.6 Características do Európio (Eu)

O elemento Európio é representado na tabela periódica dos elementos químicos com o símbolo Eu, com massa atômica igual a 151,96 u, número atômico igual a 63 e ele apresenta a seguinte configuração eletrônica  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^7 6s^2$  no estado fundamental  $^7F_0$ . O európio possui estados de valência variável,  $\text{Eu}^{2+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ , sendo bastante estável no seu estado de oxidação 3+, mesmo em altas temperaturas em matrizes hospedeiras cristalina e vítrea (YATSIMIRSKII; DAVIDENKO, 1979).

O terra rara európio foi escolhido como dopante pelo fato de possuir uma forte banda de emissão na região do vermelho correspondente a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . Ao codopar as amostras BBA com íons de  $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  há a possibilidade de se observar a componente vermelha na emissão de luz branca e tornar a luz branca mais quente, vários trabalhos na literatura usam essa combinação de íons  $\text{Ln}^{3+}$  com o mesmo objetivo (DAS; YANG; LU, 2013; DU; YU, 2015; DUTTA; SHARMA, 2016; HEGDE et al., 2017; DEVAKUMAR; HALAPPA; SHIVAKUMARA, 2017).

Na Tabela 2.13 segue alguns dos possíveis níveis de absorção do íon  $\text{Eu}^{3+}$  e na Tabela 2.14 temos suas possíveis transições na região do visível e seus respectivos comprimentos de onda aproximados, no qual podemos observar as emissões na região de cor vermelha em 614 nm.

Tabela 2.13 – Possíveis níveis de absorção do terra rara európio (DIGONNET, 2001; YATSIMIRSKII; DAVIDENKO, 1979).

Transição	Energia ( $\text{cm}^{-1}$ )	Comprimento de onda (nm)
$^7F_0 \rightarrow ^5D_0$	17,040	587
$^7F_0 \rightarrow ^5D_1$	19,840	524
$^7F_0 \rightarrow ^5D_2$	21,550	464
$^7F_0 \rightarrow ^5D_3$	24,408	410
$^7F_0 \rightarrow ^5L_6$	25,450	393
$^7F_0 \rightarrow ^5G_3$	26,316	380

Tabela 2.14 – Possíveis transições do íon  $\text{Eu}^{3+}$  na região do visível.

Transição	Comprimento de onda (nm)
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	578
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	590
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	614
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	651
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	702

Entre os espectros de emissão do  $\text{Eu}^{3+}$ , a transição mais intensa ocorre em aproximadamente 614 nm (vermelho) devido a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  e é atribuída à transição de dipolo elétrico (DE), a segunda transição mais intensa ocorre em aproximadamente 590 nm (laranja) devido a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  e é atribuída a transição de dipolo magnético (DM), sendo assim, a transição que ocorre em 614 nm é considerada hipersensível e depende fortemente do hospedeiro, enquanto que a probabilidade de transição em  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  é quase independente da matriz hospedeira (SWAPNA et al., 2014; HEGDE et al., 2017).

Estas duas transições nas regiões vermelha e laranja, e sua relação de intensidade de emissão integrada (razão R/O) é fortemente influenciada pela assimetria do local e é usada como uma indicação para avaliar as forças de ligação química ao redor dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  (BOULON; BOUDERBALA; SÉRIOT, 1985; OOMEN; DONGEN, 1989). Valores da razão R/O altos, indicam forte natureza covalente das ligações entre os íons  $\text{Eu}^{3+}$  e outros constituintes (REISFELD; ZIGANSKY; GAFT, 2004; SWAPNA et al., 2014).

## 2.3 Fotônica

A palavra fotônica, derivada do grego *photos* que significa luz (SALEH; TEICH, 2007) surgiu em 1926 após o advento do laser nos anos 1950 e início dos anos 1960 e começou a ser muito utilizada (YEH, 1994). Essa palavra foi disseminada por um pesquisador chamado Lewis, que a introduziu para descrever "não a luz, mas o papel que ela desempenha em todo o fenômeno de radiação" (ANDREWS, 2015). A fotônica é paralela à eletrônica, a diferença é que na eletrônica a transmissão de sinais é realizada por elétrons em circuitos elétricos. Em circuitos fotônicos, a transmissão de sinais é realizada por fótons, trazendo vantagens, pois fótons viajam à velocidade da luz, sendo assim a taxa de transmissão em um circuito fotônico é bem mais veloz quando comparada a um circuito eletrônico (YEH, 1994).

A interação da radiação com a matéria ocasiona uma infinidade de fenômenos, o que permite o desenvolvimento e a produção de componentes ópticos operacionais, dispositivos funcionais ópticos, a produção de lasers, e a mais recente de todas, a geração de luz branca artificial. A fotônica é uma ciência usada amplamente para ajudar a desvendar e tirar proveito de fenômenos envolvendo a luz, pois abarca as áreas citadas a seguir (SALEH; TEICH, 2007):

- Geração de luz coerente por lasers, e luz incoerente por fontes luminescentes como diodos emissor de luz;
- Transmissão de luz no espaço livre, por meio de componentes ópticos convencionais como lentes, sistemas de imagens e outros guias de onda como as fibras ópticas;
- Modulação, e varredura pelo uso da luz eletricamente, acusticamente, ou opticamente controlada por dispositivos;



- Amplificação e conversão de frequência da luz pelo uso de interações de onda em materiais não lineares; e
- Detecção da luz.

No que diz respeito às novas formas de geração de luz branca artificial, a fotônica tem recebido uma considerável atenção nos últimos anos devido à sua capacidade de converter eletricidade em luz de forma mais eficiente do que as fontes de iluminação convencionais, que são as lâmpadas incandescentes e as lâmpadas fluorescentes. Possuem também maior tempo de vida.

Até aqui, foi possível observar que não há como falar em fotônica sem falar das propriedades essenciais dos fótons, visto que um feixe de fótons em movimento constitui um feixe de luz. O campo elétrico da onda de luz pode interagir com os elétrons de valência do átomo na matéria. Que no caso, neste estudo, são os íons terras raras em matrizes de vidro.

### 2.3.1 Emissão de luz

A luz desempenha um papel vital em nossas vidas e não há como imaginar a vida no planeta sem ela. As tecnologias a base de luz promovem o desenvolvimento sustentável e fornecem soluções para os desafios globais em energia, educação, agricultura e saúde. Isso possibilita ampliar os estudos das propriedades da matéria, contribuindo para o desenvolvimento de novos materiais para a compreensão de fenômenos até então desconhecidos (UNESCO, 2015).

A excitação por uma fonte externa no átomo faz com que os elétrons do átomo vibrem ou acelerem. Por outro lado, as cargas elétricas vibratórias emitem luz. O processo de interação da radiação com a matéria é regido pelas regras da mecânica quântica que permitem que apenas níveis específicos de energia participem da troca. Dois processos podem ser observados nessa interação: absorção e emissão. O processo de emissão pode ser novamente dividido em emissão espontânea e estimulada (EISBERG; RESNICK, 1979). Estes processos de absorção e emissão da luz estão ilustrados em um diagrama de Jablonski (JABŁOŃSKI, 1935) na Figura 2.11.

- Absorção: O fóton incidido pode transferir energia para o elétron se sua energia coincide com a diferença entre dois níveis de energia, Figura 2.11(a) . O elétron ganha assim energia e o fóton é dito ser absorvido. O elétron é assim elevado a um nível de energia mais alto. Inversamente, a interação entre o fóton e a matéria pode resultar na transição do elétron para um nível de energia mais baixo, resultando na emissão de um fóton de energia igual à diferença de energia entre os níveis. Em todas essas transições a lei para a conservação da energia é verdadeira (YEH, 1994; EISBERG; RESNICK, 1979).

- Emissão espontânea: Se o elétron estiver inicialmente no nível de energia superior, pode passar espontaneamente para um nível inferior e liberar sua energia como um fóton, Figura 2.11(b). Como a transição é independente do número de fótons, é chamada emissão espontânea.
- Emissão estimulada ou induzida: Se um elétron está no nível de energia superior e o meio já contém um fóton, o elétron pode ser estimulado a emitir outro fóton que se duplica em frequência, direção de propagação e polarização, Figura 2.11(c). Esta emissão é coerente e pode ser multiplicada por  $n$  se  $n$  fótons estiverem presentes.

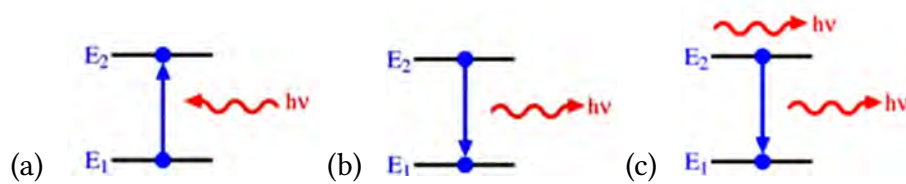


Figura 2.11 – Processos de (a) absorção, (b) emissão espontânea e (c) emissão estimulada.

Independente do tipo de emissão apresentada na Figura 2.11, os materiais que emitem luz após absorver energia são materiais luminescentes, no caso quando excitado por fótons são chamados de fotoluminescentes, que pode ainda se subdividir em fluorescente ou fosforescente, o que difere um do outro é o tempo de decaimento ( $\tau$ ) do elétron no estado excitado para o estado de menor energia. A fluorescência possui um curto espaço de tempo ( $\tau < 10$  ms) assim que a fonte de excitação é removida, enquanto a fosforescência possui um tempo de decaimento mais longo ( $\tau > 0,1$  s) (BLASSE; GRABMAIER, 1994; LAKOWICZ, 2011; HUANG et al., 2013).

O elétron pode ainda relaxar do estado excitado devido a processos radiativos e/ou não radiativos, os processos radiativos são acompanhados por emissão de fótons, enquanto os processos não radiativos são dissipados na matriz hospedeira via relaxações vibratórias e conversões internas. A relação entre o número de fótons emitidos e absorvidos determina a eficiência quântica de luminescência e é dada por:

$$\eta = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (2.6)$$

onde  $k_r$  é a taxa de decaimento radiativo e  $k_{nr}$  é a taxa de decaimento não radiativo, respectivamente. Sendo assim, a eficiência quântica de fluorescência é a razão entre o tempo de vida medido experimentalmente  $\tau_{exp}$ , pelo tempo de decaimento radiativo  $\tau_R$ .

Em que,  $\tau_R$  é o tempo de vida útil do estado excitado na ausência de processos de decaimento não radioativo. O tempo de vida experimental,  $\tau_{exp}$ , mede a taxa combinada das vias radiativa e não radiativa e pode ser calculado a partir de curvas de decaimento de

intensidade. No entanto, a vida radiativa,  $\tau_R$ , geralmente é estimada pelo uso da teoria de Judd-Ofelt (JUDD, 1962; OFELT, 1962), uma vez que não é facilmente determinada experimentalmente (WERTS; JUKES; VERHOEVEN, 2002; MORENO; REYES; ROS, 2011; HUANG et al., 2013). Nesta tese, serão apresentados apenas resultados referentes o tempo de vida de fluorescência medidos experimentalmente  $\tau_{exp}$ .

O  $\tau_{exp}$  é definido como o tempo médio desde a excitação até o retorno ao estado fundamental, quando a excitação óptica é uma função de impulso e pode ser expressa como na 2.7:

$$\tau_{exp} = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad (2.7)$$

Nota-se que a população em estado excitado decai à taxa  $k_r + k_{nr}$  de acordo com a Equação 2.8, onde  $n(t)$  é o número de moléculas excitadas. Na espectroscopia de fluorescência, em vez da molécula excitada  $n(t)$ , uma quantidade equivalente da irradiância  $I(t)$  é medida. O resultado é um decaimento exponencial da irradiância como mostra a Equação 2.10. O tempo de vida  $\tau$  é o tempo de decaimento do valor máximo  $I_0$  para a fração  $1/e$ .

$$\frac{dn(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau}n(t) \quad (2.8)$$

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.9)$$

Vidros dopados com íons terras podem ter os valores de eficiência quântica reduzidos que podem, por vezes, levar a supressão da luminescência (*quenching*) por processo não radiativos e transferências de energia, visto que é a razão entre a radiação absorvida e emitida. A seguir será apresentado de forma resumida os processos de troca de energia.

### 2.3.2 Processos de decaimento não radiativo

Após a excitação de um íon lantanídeo em uma rede hospedeira, o relaxamento dos estados excitados pode ocorrer por um processo puramente radiativo, ou mais geralmente, pode ocorrer pela transferência de energia entre íons ou para a rede hospedeira, classificados como processos não radiativos.

Como visto no subtópico anterior, as perdas por processos não radiativos podem reduzir a eficiência quântica de luminescência, visto que  $\eta$  é inversamente proporcional a  $k_{nr}$ . Um conhecimento prévio sobre as perdas radiativas em um determinado sistema nos ajuda a compreender como melhorar a eficiência quântica de luminescência, bem como entender os processos envolvidos na emissão de luz. Uma vez que a taxa de decaimento

não radiativo ( $k_{nr}$ ) representa a soma de contribuições de todos os processos não radiativos, temos (POWELL, 1998; CAMPBELL; SURATWALA, 2000):

$$k_{nr} = k_{mf} + k_{TE} + k_{OH} + k_{imp} \quad (2.10)$$

onde,  $k_{mf}$  refere-se às perdas por relaxamento multifônico e  $k_{TE}$  representa as perdas por processos de transferências de energia. Estes dois primeiros termos estão relacionados com perdas intrínsecas que dependem da estrutura e composição do vidro e da concentração de dopante. Os últimos dois termos representam perdas não radiativas devido a grupos hidroxila  $\text{OH}^-$  ( $k_{OH}$ ) e impurezas ( $k_{imp}$ ). As impurezas são íons metais de transição e íons terras raras que são introduzidos acidentalmente no processo de produção das amostras, deixando-as contaminadas.

Destas taxas de decaimento não radiativos, como já mencionado, os dois primeiros termos da equação são perdas intrínsecas da amostra, em que o segundo termo  $k_{TE}$  está associado as interações íon-íon e receberá destaque nesta tese, pois este trabalho tem como um de seus objetivos avaliar a influência da concentração de íons terras raras na matriz hospedeira.

### 2.3.2.1 Transferência de energia

O mecanismo de transferência de energia (TE) é um importante processo óptico que domina a luminescência de um material. Quatro mecanismos básicos de TE, mostrados na Figura 2.14, foram propostos e observados em materiais dopados com lantanídeos, que são: (i) transferência radiativa ressonante através da emissão de um sensibilizador (S) e reabsorção por um ativador (A); (ii) transferência não radiativa associada à ressonância entre um absorvedor (sensibilizador) e um emissor (ativador); (iii) TE assistida por multifônos; e (iv) relaxamento cruzado entre dois íons idênticos (LIU; JACQUIER, 2005; HUANG et al., 2013).

O íon que absorve a energia do campo de fótons é chamado de sensibilizador e o íon que emite a energia é chamado de ativador. Em algumas discussões sobre transferência de energia também são utilizados os termos doador (sensibilizador) e aceitador (ativador) (POWELL, 1998).

A eficiência da transferência radiativa ressonante depende da eficiência com que a fluorescência do ativador é excitada pela emissão do sensibilizador, Figura 2.14(a). Um processo de TE eficiente requer uma sobreposição espectral significativa entre a emissão sensibilizada e a absorção de um ativador. Se uma TE radiativa ocorrer predominantemente, o tempo de decaimento da luminescência sensibilizada não varia com a concentração do ativador (HUANG et al., 2013).

Em contraste com a TE radiativa, a TE não-radiativa ressonante, exemplificado na Figura 2.14(b), é freqüentemente acompanhada por uma diminuição significativa no tempo de decaimento da luminescência sensibilizada versus a concentração do ativador. Duas

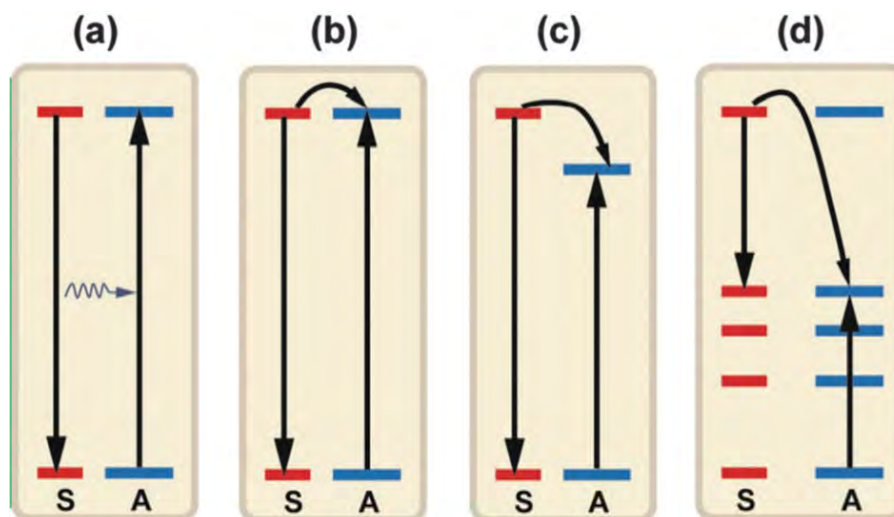


Figura 2.12 – Diagrama esquemático para ilustrar os diferentes processos de TE entre dois íons: (a) transferência radiativa ressonante através da emissão de um sensibilizador e reabsorção por um ativador; (b) transferência não-radiativa associada à ressonância entre um sensibilizador e um ativador; (c) TE assistida por fônons; e (d) relaxação cruzada entre dois íons idênticos. S e A denotam sensibilizador e o ativador, respectivamente (HUANG et al., 2013).

outras evidência para a ocorrência de TE não radiativa são: (i) a presença de uma faixa de excitação do sensibilizador no espectro de excitação do ativador, e (ii) a presença de emissão de ativador encontrada no espectro de emissão quando o sensibilizador é seletivamente excitado. A TE pode ocorrer se as diferenças de energia entre os estados fundamental e excitado do doador (sensibilizador) e do receptor (ativador) forem iguais e se houver uma interação adequada, seja uma interação de troca ou uma interação multipolar, entre os dois sistemas (HUANG et al., 2013).

Chen e colaboradores demonstraram a TE ressonante entre os íons  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Dy}^{3+}$  em vidros fosfatos (CHEN et al., 2016). Em seus estudos, relataram que com o aumento da concentração de íons  $\text{Tm}^{3+}$ , as emissões referentes aos íons de  $\text{Dy}^{3+}$  diminuem, como mostrado na Figura 2.13. Juntamente com as emissões, os valores de tempo de vida da fluorescência da emissão em 574 nm de íons de  $\text{Dy}^{3+}$  também decaem, diminuindo de 1,10 ms para 0,63 ms. Isso indica pontencial transferência de energia ressonante não radiativa de  $\text{Dy}^{3+}$  para  $\text{Tm}^{3+}$  (CHEN et al., 2016).

Do mesmo modo, essa transferência de energia é favorecida pela sobreposição entre a emissão de Dy:  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$  e a absorção de Tm:  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^1\text{G}_4$ , como pode ser visualizado a partir dos espectros da Figura 2.14(a). Uma vez que a banda de emissão de íons  $\text{Dy}^{3+}$  a 482 nm se sobrepõe à banda de reabsorção de íons de  $\text{Tm}^{3+}$ , a emissão característica do  $\text{Dy}^{3+}$  pode ser absorvida pela transição  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^1\text{G}_4$  característica do  $\text{Tm}^{3+}$ . Assim, um potencial processo de transferência de energia de  $\text{Dy}^{3+}$  para os íons  $\text{Tm}^{3+}$  é indicado nesses vidros fosfatos codopados  $\text{Dy}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ . O esquema de nível de energia para os mecanismos de TE dos íons

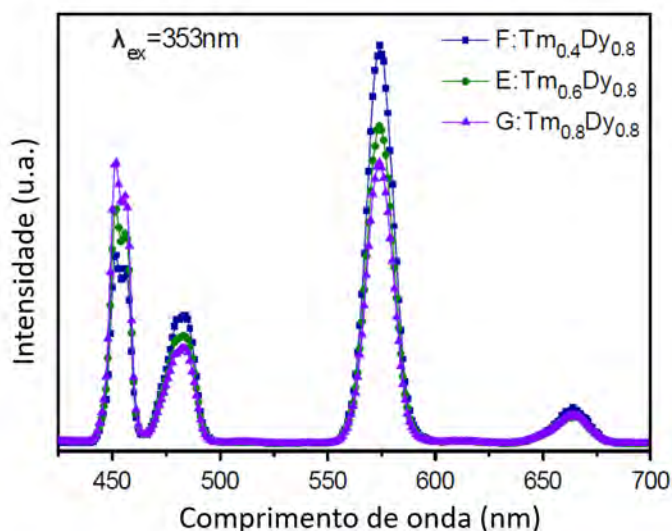


Figura 2.13 – Espectro de emissão de vidros fofatos excitados em 353 nm codopados com  $\text{Tm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ , variando a concentração de  $\text{Tm}^{3+}$  (CHEN et al., 2016).

$\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Dy}^{3+}$  é mostrado na Figura 2.14(b), em que Chen e colaboradores discutem que uma transferência de energia ressonante não radiativa de  $\text{Dy}^{3+}$  para  $\text{Tm}^{3+}$  pode ocorrer facilmente (CHEN et al., 2016). Esses processos de transferência de energia são principalmente baseados em TE entre  $\text{Dy}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  através de modos de transferência ressonantes, que aumenta a intensidade de emissão de íons  $\text{Tm}^{3+}$  e diminui a dos íons  $\text{Dy}^{3+}$ . É possível ainda visualizar este processo de TE entre  $\text{Dy}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  em outros trabalhos (LAKSHMINARAYANA; YANG; QIU, 2009; MEZA-ROCHA et al., 2016c; CHEN et al., 2017b). Processos envolvendo TE ressonante não radiativa também são possíveis entre  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Dy}^{3+}$ , como indicado em trabalhos recentes (DAS; YANG; LU, 2013; DU; YU, 2015; DUTTA; SHARMA, 2016; DEVAKUMAR; HALAPPA; SHIVAKUMARA, 2017), um exemplo disso está na Figura 2.15.

Se a condição de ressonância não for satisfeita entre doador e aceitador, resultando em uma pequena sobreposição espectral, pode ocorrer a transferência de energia assistida por fônons (Figura 2.14(c)). Neste processo a diferença de energia do estado fundamental e excitado entre doador e ativador é compensada pela emissão ou absorção de fônons (HUANG et al., 2013), como é o caso da Figura 2.16 para a TE do nível  ${}^6\text{P}_{7/2}$  de  $\text{Dy}^{3+}$  para  ${}^5\text{D}_4$  de  $\text{Eu}^{3+}$  e  ${}^4\text{F}_{9/2}$  de  $\text{Dy}^{3+}$  para  ${}^5\text{D}_0$  de  $\text{Eu}^{3+}$  (DAS; YANG; LU, 2013).

A terminologia de relaxação cruzada geralmente se refere a todos os tipos de TE ressonante que ocorre entre íons da mesma espécie, atuando como sensibilizadores e ativadores. Como mostrado na Figura 2.14(d), a relaxação cruzada pode dar origem ao processo de difusão entre os sensibilizadores quando os níveis envolvidos são idênticos (conhecidos como migração de energia) ou ao *self quenching* quando os seus níveis são diferentes. No primeiro caso, não há perda de energia, enquanto no segundo há uma perda ou mudança na energia dos fótons emitidos (HUANG et al., 2013).

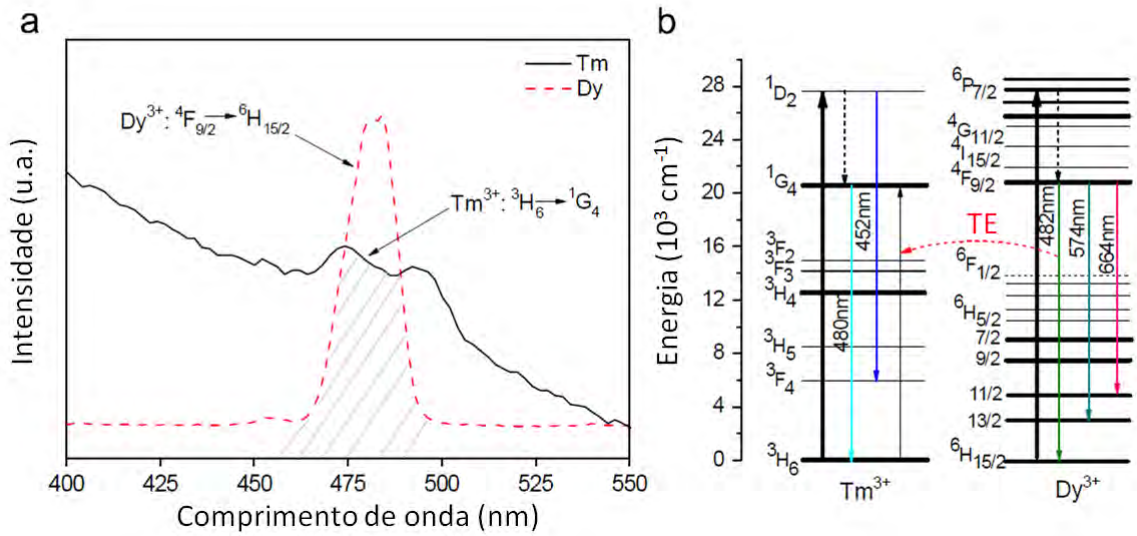


Figura 2.14 – (a) Região de sobreposição entre absorção do túlio  $3H_6 \rightarrow 1G_4$  (curva sólida) e emissão do disprósio  $4F_{9/2} \rightarrow 6H_{15/2}$  (curva pontilhada) e; (b) Diagramas de níveis de energia de  $Dy^{3+}$  e  $Tm^{3+}$  após excitação em 353 nm e rotas de TE entre eles. As setas sólidas representam as transições de absorção e emissão de íons terras raras, as setas tracejadas representam as relaxações não-radiativas e as setas curvas tracejadas representam a transferência de energia entre  $Dy^{3+}$  e  $Tm^{3+}$  (CHEN et al., 2016).

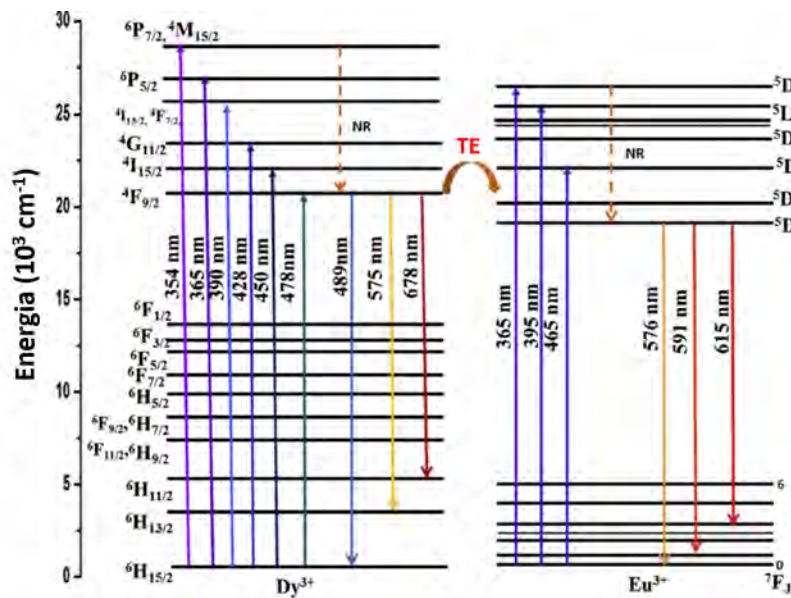


Figura 2.15 – Diagrama de nível de energia esquemática dos íons  $Dy^{3+}$  e  $Eu^{3+}$  e possíveis rotas de TE em fosfóros codopados (DEKUMAR; HALAPPA; SHIVAKUMARA, 2017).

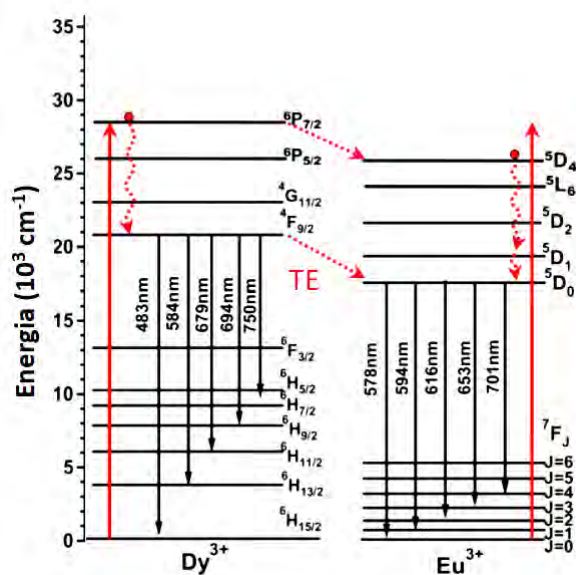


Figura 2.16 – Níveis de energia esquemática dos íons  $Dy^{3+}$  e  $Eu^{3+}$  na matriz de nanocristal  $ZrO_2$  codopado. As setas sólidas representam as transições de absorção e emissão de íons terras raras, as setas tracejadas representam as TE assistida por fônons, para o caso de íons diferentes e/ou relaxação cruzada, para o caso de íons da mesma espécie (DAS; YANG; LU, 2013).

O processo de relaxação cruzada do íon  $Dy^{3+}$  é exemplificado na Figura 2.17 relatado por Kumar (KUMAR et al., 2010). Em seu trabalho, Kumar mostra o diagrama de nível de energia com canais de transições radiativas, relaxamento cruzado e transferência de energia ressonante em vidros fluoroboratos de cálcio dopados com  $Dy_2O_3$ . As taxas de relaxamento cruzado não radiativa podem ser atribuídos as seguintes transições ( ${}^4F_{9/2}; {}^6H_{15/2}$ )  $\rightarrow$  ( ${}^6F_{11/2}$  +  ${}^6H_{9/2}; {}^6F_{3/2}$ ) e ( ${}^4F_{9/2}; {}^6H_{15/2}$ )  $\rightarrow$  ( ${}^6F_{3/2}; {}^6F_{11/2}$  +  ${}^6H_{9/2}$ ) visto que as diferenças de níveis de energia entre as transições são desprezíveis. Após atingir estados intermediários  ${}^6F_{3/2}$  e ( ${}^6F_{11/2}$  +  ${}^6H_{9/2}$ ), por meio de relaxação cruzada, os íons  $Dy^{3+}$  excitam o estado fundamental  ${}^6H_{15/2}$  dissipando não radiativamente sua energia para o hospedeiro na forma de fônons. Além dos canais de relaxamento cruzado, o canal de transferência de energia ressonante entre os níveis  ${}^4F_{9/2}$  e  ${}^6H_{15/2}$  também é mostrado na Figura 2.17.



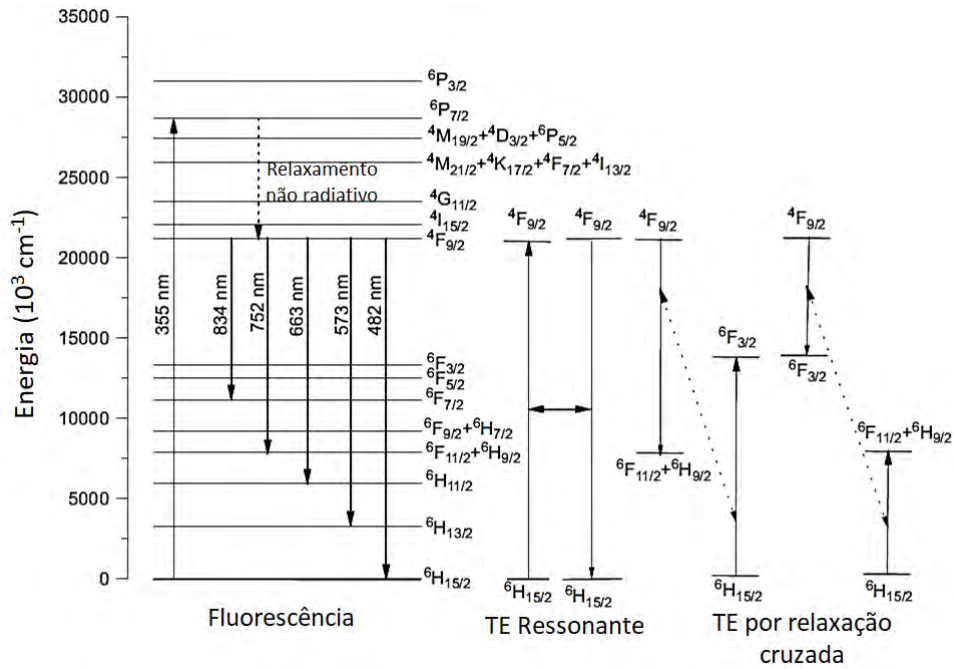


Figura 2.17 – Diagrama de níveis de energia com canais de TE por meio de relaxação cruzada e TE ressonante em vidros fluoborato de cálcio dopado com íons <sup>3+</sup> (KUMAR et al., 2010).

### 2.3.3 Colorimetria

A avaliação e quantificação da cor é referida como colorimetria e está intimamente relacionada com a visão humana. No entanto a sensação de cor e luminosidade pode variar de indivíduo para indivíduo. Além disso, a sensação de cor é, até certo ponto, uma quantidade subjetiva (MACADAM, 1943). Por estas razões, a Comissão Internacional de Iluminação (CIE) padronizou em 1931 a medida da cor por meio de funções de correspondência em que qualquer fonte de luz pode ser descrita apenas por três variáveis (CIE, 1931).

Estas três variáveis são as quantidades adimensionais  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$  e  $\bar{z}(\lambda)$  em que para uma dada densidade espectral de potência  $P(\lambda)$ , o grau de estímulo necessário para combinar a cor de  $P(\lambda)$  é dado por:

$$X = \int_{\lambda} \bar{x}(\lambda)P(\lambda)d(\lambda) \tag{2.11}$$

$$Y = \int_{\lambda} \bar{y}(\lambda)P(\lambda)d(\lambda) \tag{2.12}$$

$$Z = \int_{\lambda} \bar{z}(\lambda)P(\lambda)d(\lambda) \tag{2.13}$$

os parâmetros X, Y e Z são os valores tricromáticos que dão o estímulo (ou seja, energia) para cada uma das três cores primárias vermelha, verde e azul necessárias para combinar a cor de

$P(\lambda)$  (CIE, 1931; SCHUBERT, 2006). As coordenadas de cromaticidade  $x$  e  $y$  são calculadas a partir dos valores tricromáticos de acordo com as Equações (2.14) e (2.16):

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (2.14)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (2.15)$$

Assim, o valor de uma coordenada de cromaticidade é o estímulo de cada luz primária dividida por todo o estímulo ( $X + Y + Z$ ) (CIE, 1931; SCHUBERT, 2006).

Além das coordenadas de cromaticidade  $xy$ , a qualidade da luz branca também é conferida pela temperatura de cor correlacionada (CCT), que pode ser calculada usando a fórmula empírica de McCamy (MCCAMY, 1992) dada pela seguinte expressão:

$$CCT = -449n^3 + 3525n^2 - 6823n + 5520,33 \quad (2.16)$$

onde  $n=(x - x_e)/(y - y_e)$ , em que  $x$  e  $y$  são as coordenadas de cromaticidade,  $(x_e, y_e)$  são as coordenadas do epicentro e seus valores são  $x_e= 0,3320$  e  $y_e= 0,1858$ .

O CCT desejado para LED's emissores de luz "quente" está entre 2727-3727 °C e para LED's emissores de luz "fria" está próximo de 5727-6227 °C (HAN, 2013), a Figura 2.18 mostra a comparação entre as emissões de luz branca e sua classificação de acordo com a temperatura de cor.



Figura 2.18 – Comparação da temperatura de cor das lâmpadas elétricas comuns (HAN, 2013).

Nesta tese, os diagramas de cromaticidade das amostras dopadas com íons terras raras foram obtidos através do *software Color Calculator* (OSRAM, 2015) que calcula as coordenadas  $x$  e  $y$ , assim como a temperatura de cor correlacionada (CCT), e se baseia nestas três funções de correspondência de cores descritas.

## 3 Material e Métodos

### 3.1 Preparação de amostras

Nesta tese, amostras de vidro do sistema aluminoborato de bário de diferentes composições foram sintetizadas. Várias composições foram produzidas a fim de produzir amostras estáveis, com boas propriedades mecânicas e qualidade óptica. O primeiro desafio foi encontrar as quantidades ideais de cada reagente para preparar amostras do sistema aluminoborato de bário em temperaturas inferiores a 1500 °C, temperatura máxima que o forno elétrico utilizado atinge.

Todas as composições investigadas, dadas na Tabela 3.1, foram feitas na tentativa de encontrar uma amostra base para ser investigada para a dopagem e codopagem de íons terras raras.

Tabela 3.1 – Concentrações em mol% de cada reagente para as composições investigadas.

B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	BaO (mol%)
9	26	65
9	49	42
9	37	54
10	14	76
10	20	70
17	45	38
17	36	47
19	25	56
26	18	56
35	11	54
35	18	47
35	6	59
38	18	44
40	16	44
42	6	52
47	16	37
51	9	40
52	15	32
56	9	35
61	9	30
66	9	25
71	9	20

Na Tabela 3.2 seguem as composições estáveis dadas em porcentagem molar dos diversos testes, obedecendo a equação estequiométrica  $(71 - x)\text{B}_2\text{O}_3:(20 + x)\text{BaO}:9\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $x=0; 5; 10; 15$  e  $20$  %mol). Dentre as composições investigadas foram produzidas cinco amostras base para verificar qual a influência da variação de óxido de bário nas propriedades físicas do vidro. Cada composição recebeu um acrônimo de acordo com a concentração de óxido de bário, também mostrado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Composições do vidro base investigadas.

Composição (%mol)	Acrônimo
20BaO : 71B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20BBA
25BaO : 66B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25BBA
30BaO : 61B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30BBA
35BaO : 56B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35BBA
40BaO : 51B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40BBA

Os reagentes de partida utilizados foram carbonato de bário (BaCO<sub>3</sub>) com 99,95% de pureza, ácido bórico (BH<sub>3</sub>O<sub>3</sub>) com 99,99% de pureza e óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) com 99,997% de pureza, todos da fabricante *Alfa Aesar*. Foram preparados 20 g de amostra para cada composição.

Na preparação, os reagentes foram pesadas usando uma balança analítica com precisão de 0,0001 g da marca *Ohaus*, e em seguida homogeneizados manualmente e colocadas em cadinhos de platina-ródio (PtRh) e levadas ao forno elétrico. No caso de nossas amostras, o cadinho de PtRh se mostrou mais estável em altas temperaturas quando comparado ao cadinho de alumina, pois testes preliminares mostraram que estes em altas temperaturas reagiram com o fundente das amostras. O programa de temperatura está representado na Figura 3.1, as amostras permaneceram durante 15 min na temperatura de fusão, 1200 °C.

Após o refinamento, as amostras fundidas a 1200 °C foram vertidas em placa de alumínio aquecido a 300 °C, estas amostras vítreas foram moídas, homogeneizadas e fundidas novamente a 1200 °C. Este processo foi repetido três vezes e foi um passo importante, pois permitiu eliminar defeitos no interior das amostras, como bolhas, manchas e estrias, melhorando propriedades ópticas e mecânicas.

Logo em seguida, depois da última fusão, as amostras foram recozidas durante 6 h na temperatura de 500 °C para que as tensões internas devido a mudança abrupta de temperatura fosse atenuada. Importante ressaltar que após cada fusão as amostras foram pesadas e verificou-se que a estequiometria foi mantida em todo o processo de preparação. Logo em seguida, as amostras de vidro foram cortadas, lixadas e polidas opticamente. Os cortes das amostras foram efetuados com uma serra de disco diamantada com 0,3 mm de espessura e de baixa rotação da Isomet (Buehler), modelo 11-1280. As amostras foram cortadas em lâminas de aproximadamente 2,0 mm espessura. Logo em seguida as amostras foram lixadas e polidas em uma lixadeira-politriz Panambra modelo Polipan-U. A granulometria

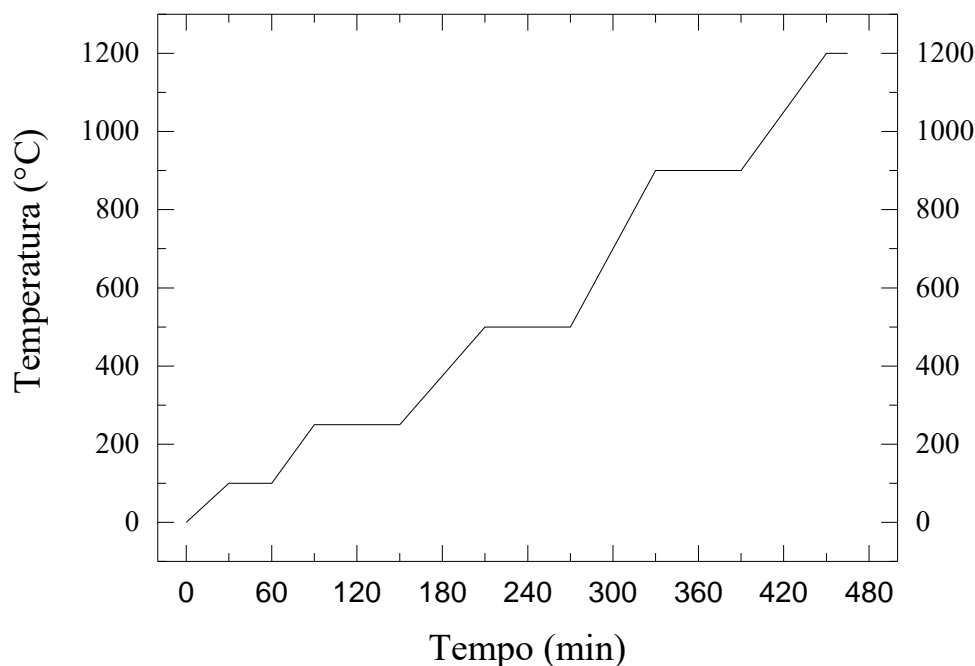


Figura 3.1 – Programa de temperatura usado para produção das amostras.

das lixas utilizadas foram de 800, 1200, 1500 e 2000 e em seguida para o polimento, foram utilizados panos de polimento e pasta diamantada com granulometria de  $6\ \mu\text{m}$  e  $3\ \mu\text{m}$ . Dependendo do tipo de caracterização, as amostras também foram moídas utilizando pistilo e almofariz de porcelana. Na Figura 3.2 segue o fluxograma mostrando as principais etapas para a produção dos vidros.

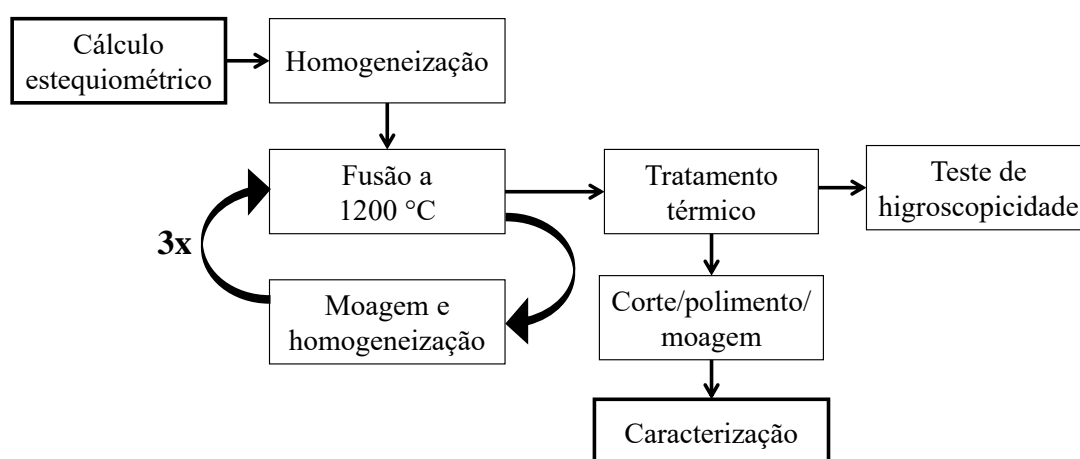


Figura 3.2 – Fluxograma das etapas realizadas para a produção de amostras.

As amostras dopadas com íons terras raras (TR)  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  e amostras

codopadas  $Dy^{3+}/Tm^{3+}$  e  $Dy^{3+}/Eu^{3+}$  também foram produzidas, cortadas, lixadas, polidas e caracterizadas. A matriz hospedeira escolhida para a introdução de íons TR foi a amostras 30BBA.

Importante ressaltar que as amostras dopadas e codopadas foram preparadas nas mesmas condições experimentais que a amostra base. A proporção molar entre BaO e  $B_2O_3$  foi mantida de forma que a equação estequiométrica para introdução de elementos terras raras ficou da seguinte forma  $(61 - x/2)B_2O_3:(30 - x/2)BaO:9Al_2O_3:xTR_2O_3$  (TR= Dy, Tm, Eu), os valores de x variaram de acordo com a concentração de cada dopante em %mol. Na Tabela 3.3 seguem todos os acrônimos e suas respectivas composições onde é possível verificar a concentração de cada dopante.

Tabela 3.3 – Composições das amostras dopadas e codopadas com íons TR e seus respectivos acrônimos.

Composição (% mol)	Acrônimo
0,5Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 29,75BaO : 60,75B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5DyBBA
1,0Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 29,5BaO : 60,5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0DyBBA
1,5Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 29,25BaO : 60,25B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5DyBBA
2,0Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 29BaO : 60B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0DyBBA
2,5Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 28,75BaO : 59,75B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5DyBBA
0,5Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 29,75BaO : 60,75B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5TmBBA
1,0Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 29,5BaO : 60,5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0TmBBA
1,5Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 29,25BaO : 60,25B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5TmBBA
2,0Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 29BaO : 60B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0TmBBA
2,5Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 28,75BaO : 59,75B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5TmBBA
0,5Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 29,75BaO : 60,75B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5EuBBA
1,0Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 29,5BaO : 60,5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0EuBBA
1,5Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 29,25BaO : 60,25B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5EuBBA
2,0Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 29BaO : 60B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0EuBBA
2,5Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 28,75BaO : 59,75B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5EuBBA
0,1Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0,5Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 29,7BaO : 60,7B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1TmDyBBA
0,25Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0,5Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 29,625BaO : 60,625B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,25TmDyBBA
0,5Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0,5Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 29,5BaO : 60,5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5TmDyBBA
1,0Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0,5Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 29,25BaO : 60,25B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0TmDyBBA
0,5Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0,5Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 29,5BaO : 60,5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5EuDyBBA
2,5Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0,5Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 28,5BaO : 59,5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5EuDyBBA

Os reagentes dos íons terras raras utilizados para o preparo das amostras foram óxido de disprósio (Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) da fabricante *REacton* (99,99% de pureza), óxido de túlio (Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) da fabricante *HEFA* (99,95% de pureza) e óxido de európio (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) com 99,996% de pureza da fabricante *Alfa Aesar*.

## 3.2 Técnicas de análises

### 3.2.1 Difração de raios X (DRX)

As amostras foram caracterizadas com a técnica de difração de raios X para verificar se não apresentavam picos cristalinos. As medidas foram realizadas em um difratômetro de pó da Rigaku, modelo Ultima IV, geometria  $\theta - \theta$  de focalização Bragg-Brentano, anodo de Cu, 40 kV, 40 mA, comprimento de onda 1,5418 Å (linha  $K\alpha$ ) e monocromador de grafite. Foi feita uma varredura de 10° a 70°, em um passo tempo de 0,02°/s.

### 3.2.2 Densidade

A densidade das amostras de vidro foram medidas pelo princípio de Arquimedes usando a mesma balança descrita para fazer a pesagem dos reagentes no preparo das amostras com kit para densidade, usando água destilada como líquido de imersão. As amostras de vidro foram pesadas tanto no ar e quando imersas na água destilada em temperatura ambiente, aproximadamente 24°C. A densidade foi calculada usando a seguinte equação:

$$\rho = \frac{M_{ar}}{M_{ar} - M_{\acute{a}gua}} \times \rho_{\acute{a}gua} \quad (3.1)$$

onde,  $M_{ar}$  e  $M_{\acute{a}gua}$  são as massas das amostras de vidro no ar e em água destilada respectivamente,  $\rho_{\acute{a}gua}$  é a densidade da água destilada na temperatura em que foi realizado o experimento. As medições foram repetidas 9 vezes para cada amostra com o propósito de minimizar erros experimentais. A partir dos valores médios da densidade foram calculados o volume molar ( $V_M$ ) das amostras de vidro usando a Equação 3.2:

$$V_M = \frac{\bar{W}_g}{\rho} \quad (3.2)$$

onde  $\bar{W}_g$  é a massa molecular média de todos os componentes do vidro, é calculado através da soma das frações molares  $f_i$  multiplicado pela massa molecular dos óxidos individuais:

$$\bar{W}_g = \sum f_i W_i \quad (3.3)$$

Como exemplo tomemos a composição 20BBA, cuja composição molar é 20 BaO 71 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 9 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sendo a massa molecular dos óxidos: BaO= 153,33; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 69,59 e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 101,95, temos:

$$\bar{W}_g = \frac{20}{100} \times 153,33 + \frac{71}{100} \times 69,59 + \frac{9}{100} \times 101,95 = 89,2504 \quad (3.4)$$

Assim temos que o volume molar do vidro 20BBA, usando a Equação 3.2, com  $\rho = 2,82 \text{ g/cm}^3$  é  $V_M = 31,6491 \text{ cm}^3/\text{mol}$ .

Além da densidade e do volume molar, outros dois valores frequentemente usados são o número médio de íons de oxigênios ( $\bar{n}_{O^{2-}}$ ) e o número médio de cátions ( $\bar{n}_M$ ):

$$\bar{n}_{O^{2-}} = \sum f_i n_{O,i} \quad (3.5)$$

$$\bar{n}_M = \sum f_i n_{M,i} \quad (3.6)$$

Em que ( $f_i$ ) é a fração molar dada pela seguinte equação:

$$f_i = \frac{m_i}{100}; \quad \sum f_i = 1 \quad (3.7)$$

Como exemplo, segue o número médio de íons de oxigênios  $\bar{n}_{O^{2-}}$  e o número médio de cátions  $\bar{n}_M$  da amostra 20BBA:

$$\bar{n}_{O^{2-}} = \frac{20}{100} \times 1 + \frac{71}{100} \times 3 + \frac{9}{100} \times 3 = 2,6 \quad (3.8)$$

$$\bar{n}_M = \frac{20}{100} \times 1 + \frac{71}{100} \times 2 + \frac{9}{100} \times 2 = 1,8 \quad (3.9)$$

Além de depender do espaço ocupado, devido ao empacotamento da massa dos átomos, a densidade depende também do peso dos átomos que constituem o vidro. É possível comparar vidros que contenham óxidos cujos pesos moleculares são similares ( $SiO_2$ ,  $CaO$ ,  $Na_2O$ ). Vidros nos quais os componentes são de pesos moleculares dissimilares, como é o caso do  $B_2O_3$ , é mais conveniente comparar vidros com a base de unidade molar  $V_1$  relacionada por 1 átomo grama de oxigênio (SCHOLZE, 1980). Para um vidro de multicomponentes o volume unitário  $V_{1,g}$  é dado por:

$$V_{1,g} = \frac{\bar{V}_{M,g}}{\sum n_O f_i} = \frac{V_{M,g}}{\bar{n}_{O^{2-}}} = \frac{W_g}{\rho \bar{n}_{O^{2-}}} \quad (3.10)$$

Para a amostra 20BBA, temos:

$$V_{1,g(20BBA)} = \frac{31,6491}{2,6} = 12,1727 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ de } O^{2-} \quad (3.11)$$

### 3.2.3 Índice de refração

As medidas de índice de refração foram realizadas em um refratômetro Multi-wavelength Abbe Refractometer, da marca Atago, modelo DR-M4/1550. Seus principais componentes são: uma fonte de alimentação para indicar o comprimento de onda da radiação em que a medida de índice de refração é realizada; e uma fonte de luz policromática em que a seleção do comprimento de onda é feita por filtros, foram usados os comprimentos de onda de 486, 546, 589, 656 e 900 nm.



O refratômetro possui ainda um prisma principal montado em um sistema que pode girar em torno de um eixo horizontal, e uma ocular de focalização para a observação da linha limite entre uma parte clara e outra escura. Para a medição do índice de refração, girou-se o prisma por meio de um botão de acionamento, até conseguir observar a linha limite exatamente no ponto de interseção do retículo na ocular.

Como a temperatura aumentava por causa da radiação, foi acoplado ao refratômetro, na parte do prisma, um banho térmico com a finalidade de manter a temperatura constante em aproximadamente 20 °C. A calibração do equipamento foi feita com uma amostra padrão de vidro borossilicato que possui o formato de um paralelepípedo retangular medindo 40 mm x 8 mm x 10 mm. O índice de refração para a amostra padrão é 1,6200 em 589 nm.

As faces das amostras que ficaram voltadas para a fonte de luz e para o prisma estavam devidamente polidas; lembrando que as amostras possuíam faces paralelas. O contato entre o prisma e a amostra foi feito com um líquido de acoplamento para eliminar a camada de ar entre ambos. Nessa escolha, deve-se considerar que o líquido tenha um índice de refração maior que o da amostra. Nas amostras estudadas neste relatório, usou-se o Diodo Metileno com  $n_D^{20} = 1,71 \pm 0,0005$ .

Para cada amostra foram feitas dez medições do índice de refração em função do comprimento de onda para obter uma média e minimizar erros experimentais. Medidas de índice de refração em função da temperatura também foram realizadas. Para estas medidas o comprimento de onda utilizado foi de 486 nm e um banho térmico foi acoplado ao refratômetro para controlar a temperatura desejada.

Os valores de  $dn/dT$  foram obtidos a partir da análise de regressão linear das curvas de índice de refração em função da temperatura, foi utilizado o mesmo equipamento das medidas de índice de refração com um auxílio de uma sistema de refrigeração acoplado para obter uma variação de temperatura em um intervalo de aproximadamente 19 a 73 °C . O número Abbe  $v_e$  foi obtido através da seguinte equação:

$$v_e = \frac{n_e - 1}{n_F - n_C} \quad (3.12)$$

onde  $n_e$ ,  $n_F$  e  $n_C$  representam os valores do índice de refração obtidos a partir dos comprimentos de onda 546 nm, 486 nm e 656 nm, respectivamente.

Para os valores de refração molar, foi utilizado a Equação 3.16 definida pela equação Lorentz-Lorenz (LORENTZ, 1880).

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V_M \quad (3.13)$$

onde  $V_M$  é o volume molar e  $n$  é o índice de refração. A polarizabilidade eletrônica é a magnitude dos elétrons que respondem a um campo elétrico e pode ser calculada aplicando

a seguinte equação:

$$\alpha_M = \frac{3}{4\pi N_A} R_M \quad (3.14)$$

onde  $\alpha_M$  é a polarizabilidade eletrônica molar ( $\text{Å}^3$ ),  $N_A$  representa o número de Avogadro ( $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) e substituindo na Equação (3.14), temos que:

$$\alpha_M = \frac{R_M}{2,52} \quad (3.15)$$

E por fim, também foi obtido a polarizabilidade eletrônica do íons de oxigênio, em que para um vidro óxido binário com uma fórmula geral  $xA_pO_q(1-x)B_rO_3$  pode ser calculado através da seguinte equação:

$$\alpha_{O^{2-}}(n) = \frac{\alpha_M - \sum \alpha_i}{\bar{n}_{O^{2-}}} \quad (3.16)$$

onde  $\alpha_{O^{2-}}(n)$  representa a polarizabilidade eletrônica do íon óxido baseado no índice de refração  $n$ ,  $\sum \alpha_i$  representa a polarizabilidade molar do cátion e  $\bar{n}_{O^{2-}}$  é o número de íons de óxido na fórmula química. Os valores da polarizabilidade molar dos cátions B, Ba e Al foram retirados da referência (DIMITROV; KOMATSU, 2010) e são  $\alpha_{Ba} = 1.563 \text{ Å}^3$ ,  $\alpha_B = 0.003 \text{ Å}^3$  e  $\alpha_{Al} = 0,054 \text{ Å}^3$ .

### 3.2.4 Espectros de absorvância e transmitância no UV-Vis

As medidas de transmitância e absorvância foram realizadas no Laboratório de Ciências Químicas, por um espectrometro da marca Perkin Elmer, modelo Lambda 1050, programado para medir no intervalo de comprimento de onda compreendido entre 200 – 1000 nm, UV-VIS.

As amostras foram medidas em forma de lâminas sólidas e polidas com faces paralelas, com espessuras variando de aproximadamente 2 mm. De posse dos espectros de transmitância e dos valores de espessura de cada amostra, foi possível obter os valores de coeficiente de absorção óptica através da lei de Beer-Lambert, dada pela Equação 3.17.

$$I = I_0 e^{-\alpha l} \quad (3.17)$$

em que  $I$  e  $I_0$  são as intensidades da radiação antes e após a amostra, respectivamente, a relação  $I/I_0$  representa a transmitância ( $T$ ),  $\alpha$  é o coeficiente de absorção óptica e  $l$  a espessura da amostra. Utilizamos a correção em  $I_0$  como sendo  $I_0 (1-R)^2$  na qual a refletância  $R = (n - 1/n + 1)^2$  (BORN; WOLF, 2013), e  $n$  é o índice de refração da amostra. O coeficiente de absorção óptica corrigido é escrito como:

$$I = I_0 (1 - R)^2 e^{-\alpha l} \quad (3.18)$$

ficando,

$$\alpha = -\frac{1}{l} \ln \frac{T}{[(1-R)^2]} \quad (3.19)$$

### 3.2.5 Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho foram realizados no Espectrofotômetro IRAffinity-1 – Fourier Transform Infrared, da Shimadzu, do Laboratório de Ciências Químicas da UENF. As medidas ocorreram na faixa espectral compreendida entre 400 – 4000  $cm^{-1}$ . Foram preparadas pastilhas do pó de vidro misturado com KBr.

Medidas de transmitância também foram realizadas na região do espectro eletromagnético de 400 a 4000  $cm^{-1}$  no mesmo Espectrofotômetro, mas no modo transmitância. As medidas foram realizadas nas amostras de vidros em lâminas com espessuras de aproximadamente 2 mm.

### 3.2.6 Microdureza Vickers

Os ensaios microdureza Vickers ( $H_V$ ) foram realizados no microdurômetro modelo HMV-2, da marca SHIMADZU do Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV/CCT/UENF). Este dispositivo é composto por um indentador de diamante na forma de uma pirâmide com ângulo de 136° que, ao incidir na superfície da amostra, sob uma carga constante, produz uma impressão em que o comprimento das diagonais da penetração é medido após a aplicação da carga.

O equipamento possui um sistema de carregamento com troca automática, onde a carga e o tempo de carregamento podem ser selecionados através do teclado de cristal líquido, do painel de toque, para que seja obtido o resultado de microdureza. Os valores de microdureza Vickers ( $kgf/mm^2$ ), obtidos automaticamente, foram calculados pelo equipamento utilizando a Equação 3.24:

$$H_V = \frac{1854F}{d^2} \quad (3.20)$$

onde 1854 é o fator de conversão e F é a carga aplicada em quilograma-força (kgf). Na Equação 3.24, d representa a média das diagonais horizontal ( $d_h$ ) e vertical ( $d_v$ ) da impressão em milímetros (mm), e pode ser representado matematicamente através da seguinte Equação:

$$d = \frac{d_h + d_v}{2} \quad (3.21)$$

A carga aplicada nos vidros, sobre o indentador de diamante foi de 300 gramas durante 10 segundos. Foram feitas 7 indentações em cada amostra com o objetivo de obter o valor médio de microdureza e avaliar a homogeneidade. As indentações seguiram a norma

ASTM E384-99 (ASTM, 2000), que define todas as especificações necessárias para medidas de Microdureza Vickers.

### 3.2.7 Espectroscopia de Luminescência e tempo de vida

O arranjo experimental utilizado para obter as medidas de luminescência está representado no esquema da Figura 3.3.

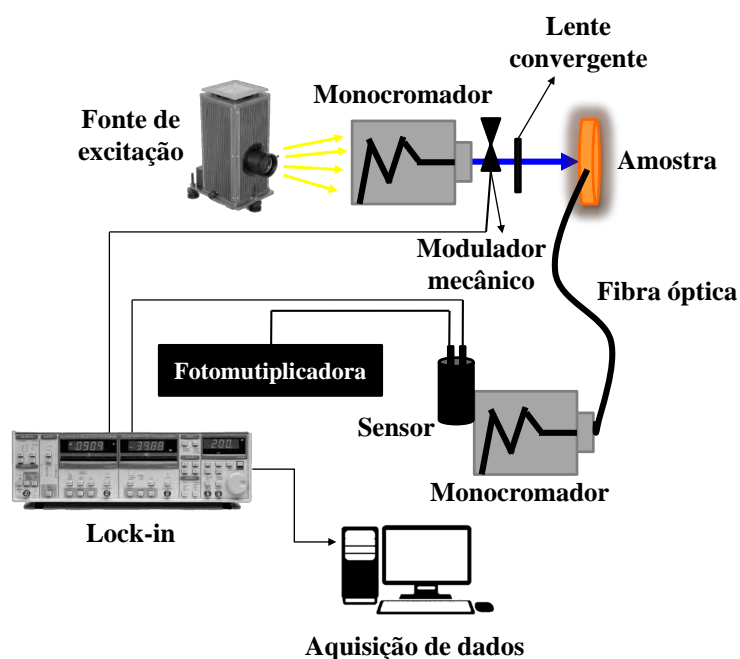


Figura 3.3 – Aparato experimental da montagem de luminescência.

As amostras foram cortadas e polidas opticamente de modo a terem aproximadamente 2 mm de espessura. Como fonte de excitação utilizamos uma lâmpada de Xenônio de alta pressão a arco (Oriol, modelo 6269) de 1000 W de potência, a potência utilizada foi de 800 W.

Foi usado um monocromador (Oriol, modelo 77250) para seleção do comprimento de onda de interesse e ao passar pelo monocromador, o feixe de luz monocromático foi periodicamente interrompido por um modulador mecânico (Princeton Applied Research, modelo 192) sob a frequência de 17 Hz.

Em seguida, o feixe de luz monocromático modulado excita a amostra causando o fenômeno de luminescência, devido ao decaimento de estados excitados. A emissão é focalizada em um segundo monocromador (Oriol, modelo 74125) através de uma fibra óptica que fica na lateral formando um ângulo de 90° com a amostra. Um sensor do tipo tubo fotomultiplicador com sensibilidade para operar entre 160 a 900 nm (Oriol, modelo 77348) está acoplado neste segundo monocromador e faz a detecção de fótons na região do visível do espectro eletromagnético e envia o sinal para o amplificador Lock-in (Stanford, modelo

SR830) e por fim, o sinal amplificado é levado a um microcomputador para aquisição dos dados.

E com o objetivo de corrigir erros relacionados a geometria do sistema do monocromador acoplado ao detector, as curvas de emissão foram normalizadas utilizando a curva de emissão da lâmpada de tungstênio, cujo o espectro de emissão foi obtido nas mesmas condições experimentais que as amostras.

Para as medições de tempo de vida experimental,  $\tau_{exp}$ , da emissão de luminescência foi utilizada a mesma montagem experimental das medidas de luminescência da Figura 3.3, mas com a troca do Lock-in amplificador por um osciloscópio digital com largura de banda de 400 MHz (Lecroy, modelo WaveSurfer 42Xs). O aparato experimental é ilustrado na Figura 3.4, em que o sinal de referência do modulador mecânico e o sinal do sensor foram enviados ao osciloscópio e então transferidos para um microcomputador para coleta de dados.

Os comprimentos de onda de excitação foram os mesmos utilizados para as medidas de luminescência e a medida de tempo de vida foi feita monitorando os comprimentos de onda de emissão característicos de cada dopante.

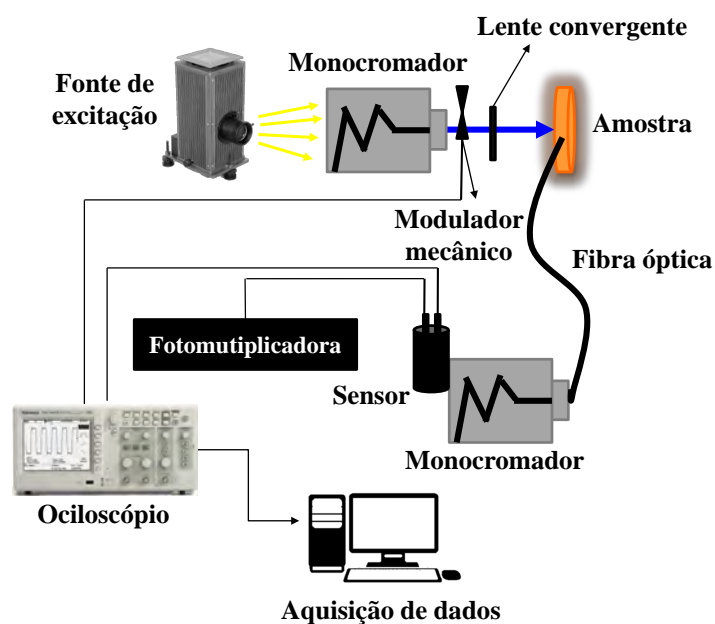


Figura 3.4 – Arranjo experimental utilizado para as medidas de tempo de vida.

Para esta medida a frequência de modulação foi de 295 Hz e devido a alta frequência de modulação, foi utilizado um cabo coaxial de cobre de alta pureza para transportar o sinal elétrico até o sistema de aquisição de dados, este cabo possui baixa capacitância característica e foi feito com o menor comprimento possível (0,8 m) para não interferir nos tempos de subida e descida. Importante ressaltar que todas as medidas de luminescência e tempo de vida foram obtidas a temperatura ambiente.

## 3.2.8 Espectroscopia de Lente Térmica

### 3.2.8.1 Modelo teórico modo descasado de LT

Após a descoberta do efeito de lente térmica (LT), vários arranjos experimentais foram propostos para obter detecção mais precisa. Os arranjos experimentais iniciais usaram uma configuração com um feixe único, ou seja, um feixe de laser para excitar e provar a LT (HU; WHINNERY, 1973). Mais tarde, surgiram arranjos experimentais de duplo feixe, que usam feixes de laser separados para excitar e provar a lente térmica (SHEN; LOWE; SNOOK, 1992).

A configuração de feixe duplo proporciona a possibilidade de utilizar dispositivos de processamento de sinal, e Lock-in amplificadores para melhorar a relação sinal-ruído e, portanto, aumentar a sensibilidade da medição de LT. Além disso, a óptica de detecção e os detectores podem ser otimizados para um único e conveniente comprimento de onda do laser de prova em vez de exigir detecção no que pode ser uma região espectral mais difícil (SHEN; LOWE; SNOOK, 1992).

Para o arranjo experimental que utiliza dois feixes de laser, foram desenvolvidos ainda dois tipos de arranjos experimentais de lente térmica, um que utiliza dois feixes de laser na configuração de modo casado e outro na configuração de modo descasado (SHEN; LOWE; SNOOK, 1992). Vários estudos utilizam o modo descasado para medidas de LT em vidros (BAESSO et al., 1997; LIMA et al., 2000; ASTRATH et al., 2005; JACINTO et al., 2006b; FIGUEIREDO et al., 2013; LIMA et al., 2017), nos quais é possível encontrar uma análise mais detalhada desta técnica. Neste trabalho, o arranjo experimental utilizado para as medidas de LT foi a configuração de modo descasado, por este motivo, apenas esse modo será apresentado.

No arranjo experimental de duplo feixe de modo descasado, a amostra é colocada na cintura do feixe de excitação, onde a sua densidade de potência e o gradiente de índice de refração produzido termicamente são máximos e pode ser observado um aumento de sinal adicional. O diâmetro do feixe de prova, nessa configuração, é maior do que o do feixe de excitação (SHEN; LOWE; SNOOK, 1992; BAESSO; SHEN; SNOOK, 1994). A seguir será apresentado o modelo teórico do modo descasado de LT.

Os componentes para o experimento de lente térmica no modo descasado ou defasado estão dispostos como mostrado na Figura 3.5. um feixe de laser gaussiano  $TEM_{00}$  (laser de excitação) ilumina uma amostra fracamente absorvente, causando um efeito de lente térmica. Um feixe de laser fraco (laser de prova), que é co-linear ao feixe de excitação, é incidido na amostra para provar o efeito de lente térmica.

A posição da cintura do feixe de prova é tomada como a origem ao longo do eixo Z. Uma amostra de comprimento  $l$  está localizada em  $Z_1$  e o plano do detector está posicionado em  $Z_1 + Z_2$ . A cintura do feixe de prova é  $\omega_{0p}$ , os raios do feixe de prova e de excitação na amostra são  $\omega_{1p}$  e  $\omega_e$ , respectivamente. O efeito de lente na amostra provoca uma ligeira queda de intensidade no feixe de prova que é detectado pelo fotodetector (SHELDON; KNIGHT; THORNE, 1982).

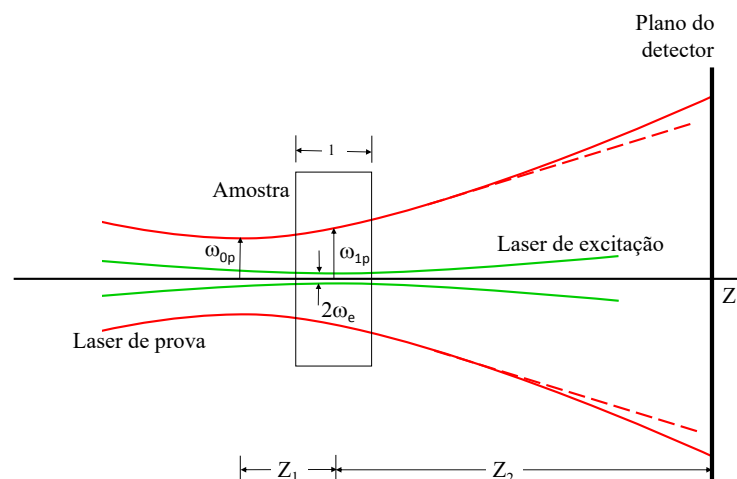


Figura 3.5 – Esquema da posição geométrica dos feixes de lasers em um modelo de duplo feixe descasado no experimento de lente térmica (SHEN; LOWE; SNOOK, 1992).

O comprimento e as dimensões transversais da amostra são grandes em comparação com o diâmetro do feixe de modo que o meio pode ser considerado como infinito na coordenada radial. A condução de calor através das extremidades pode ser negligenciada, e assim a variação de temperatura pode ser tomada como puramente radial (SHELDON; KNIGHT; THORNE, 1982). Com isso, uma série de suposições são feitas (SHEN; LOWE; SNOOK, 1992):

- (i) A espessura da amostra é pequena em comparação com a distância confocal, para garantir que o tamanho do espote dos feixes seja constante através da amostra;
- (ii) As dimensões da amostra são grandes comparadas com o raio do feixe de excitação,  $\omega_e$ , na amostra.
- (iii) A potência absorvida pela amostra é baixa, a fim de evitar correntes de convecção na amostra (para os líquidos);
- (iv)  $dn / dT$ , a variação do índice de refração com a temperatura mantém-se constante no interior da amostra.

Levando em conta todas estas considerações do modelo teórico no modo descasado, abaixo segue o arranjo experimental utilizado para obter as medidas de lente térmica das amostras.

### 3.2.8.2 Arranjo experimental da LT

As medidas de difusividade térmica foram realizadas usando a técnica de lente térmica na configuração experimental no modo descasado descrita no subtópico anterior. A configuração é mostrada na Figura 3.6. O feixe do laser de excitação foi um laser de Argônio

(Coherent Innova 90 Plus) em 514 nm desviado pelos espelho  $E_1$  e  $E_2$  e focalizado por uma lente convergente  $L_1$ .

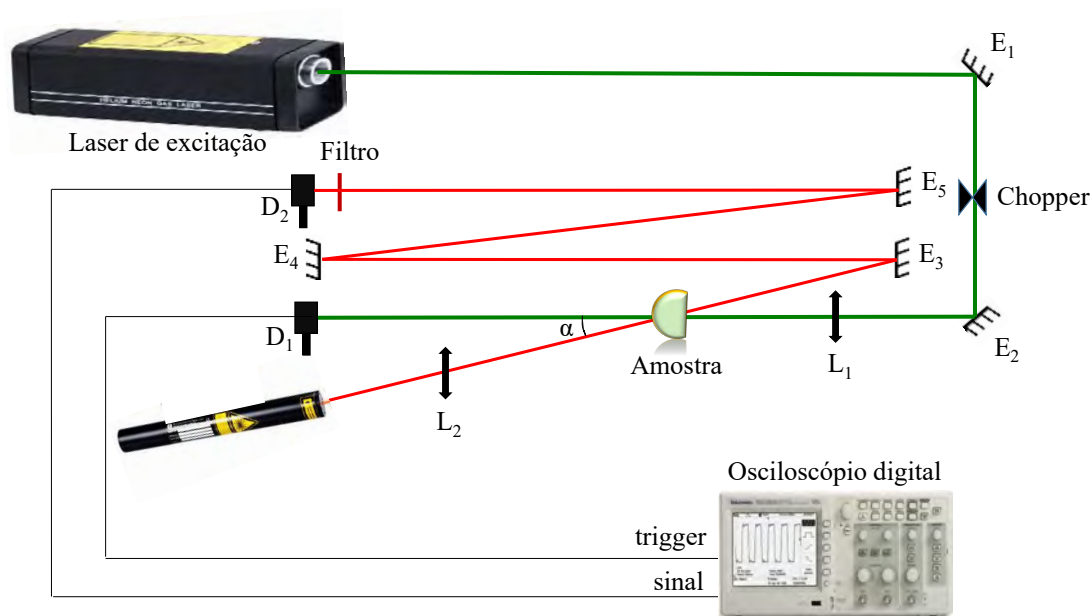


Figura 3.6 – Aparato experimental da montagem de Lente Térmica, onde E representam os espelhos, L as lentes convergentes e D os detectores. O ângulo entre os laser de prova e excitação está indicado pelo  $\alpha$ .

O feixe do laser de prova foi um laser de He-Ne (Coherent) em 632,8 nm, focalizado por uma lente convergente  $L_2$  e desviado pelo espelho  $E_3$ . O laser de prova cruza na cintura do feixe do laser de excitação, posição em que está a amostra, formando um ângulo de 1,5 graus com o mesmo, representado pela letra  $\alpha$ . Ao passar pela amostra (considera-se que a potência do feixe de prova absorvida pela amostra é negligenciável) o feixe do laser de He-Ne é desviado pelos espelhos  $E_4$  e  $E_5$  até atingir o fotodiodo  $D_2$ .

Apenas a parte central do feixe de prova deve ser detectado e registrado pelo osciloscópio, por este motivo, o feixe do laser de prova percorre um caminho longo, aproximadamente 3 m para garantir que apenas o centro do feixe do laser seja detectado pelo fotodiodo e registrado pelo osciloscópio. Um filtro foi colocado na frente do fotodiodo  $D_2$  para cortar comprimentos de onda que não fosse em 632,8 nm.

Um *chopper* controlou a exposição da amostra ao feixe de excitação que incide no fotodiodo  $D_1$  que está conectado ao osciloscópio digital, o qual registra o sinal do disparo (*trigger*). O fotodiodo  $D_2$  registra o sinal da lente térmica.

Para determinar a posição precisa de cada componente óptico do arranjo experimental, foi determinada a cintura do feixe do laser e seus parâmetros confocais. O método usado



para fazer essa medida consistiu em utilizar um medidor de potência, um *pinhole* de abertura de 25  $\mu\text{m}$  na frente do fotodiodo e um trilho óptico acoplado a uma régua.

Foi feita uma varredura da intensidade do feixe do laser em várias posições e verificado como essa intensidade variou. Ao aproximar-se do foco da lente, a intensidade do feixe do laser aumentou, e após passar pelo foco, a intensidade começou a decair. Nas Figuras 3.7 e 3.8 é possível verificar esse comportamento para o laser de Argônio e de He-Ne, respectivamente.

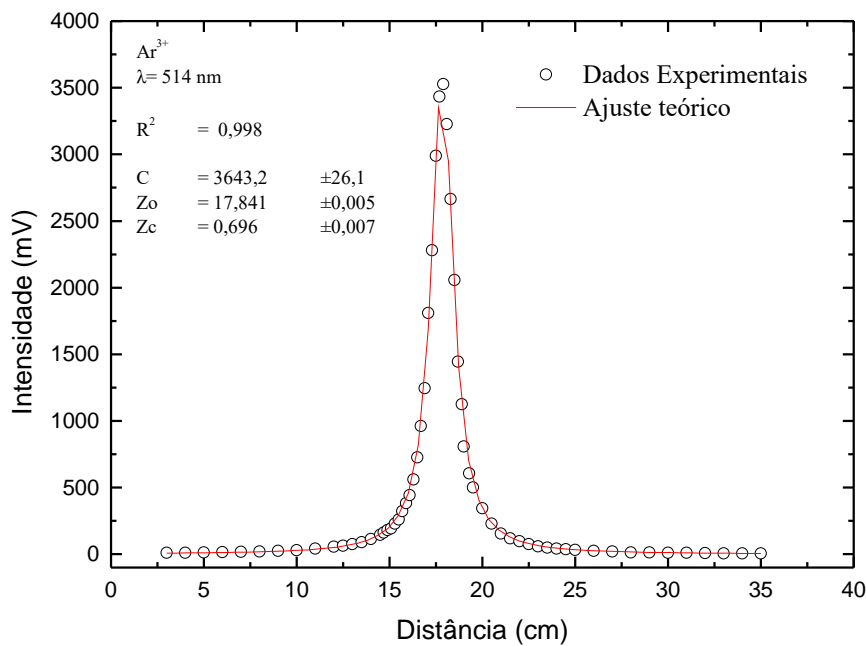


Figura 3.7 – Posição da cintura do feixe do laser de Argônio em 514 nm.

Esses dados, posições e respectivas intensidades foram anotados e tabelados para gerar um gráfico e assim determinar os parâmetros que são  $C$  (valor máximo da potência,  $I_0$ ),  $Z_c$  e  $Z_0$ . O ajuste foi feito utilizando a seguinte equação:

$$I = \frac{I_0}{1 + \sqrt{\frac{Z-Z_0}{Z_c}}} \quad (3.22)$$

Em que  $I$  é a intensidade do laser e  $Z$  é a variável das abscissas, ambos obtidos experimentalmente,  $I_0$  é o valor máximo da potência,  $Z_0$  é a posição da cintura do laser,  $Z_c$  é a distância confocal. No caso da Figura 3.7 obtivemos  $I_0 = 3,643$  Volts,  $Z_0 = 17,841$  cm e  $Z_c = 0,696$  cm. O diâmetro do feixe do laser de excitação ( $\omega_{0_e}$ ) em  $\lambda = 514$  nm é dado por:

$$\omega_{0_e} = \sqrt{\frac{Z_c \lambda}{\pi}} = \sqrt{\frac{0,696 \times 10^{-2} \text{ m} \times 514 \times 10^{-9} \text{ m}}{\pi}} = 3,375 \times 10^{-3} \text{ cm} \quad (3.23)$$

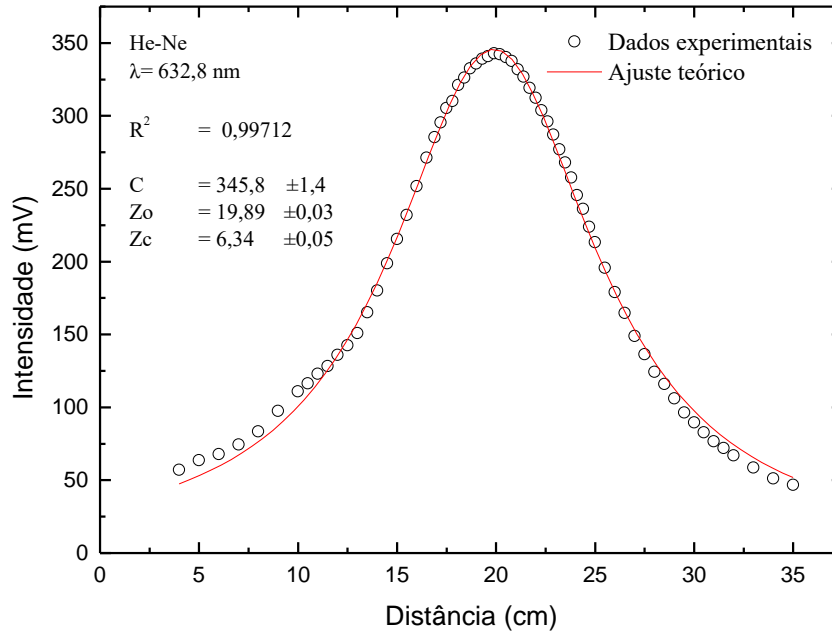


Figura 3.8 – Posição da cintura do feixe do laser de Hélio-Neônio em 632,8 nm.

No caso da Figura 3.8, para o laser de prova, He-Ne, obtivemos  $I_0 = 0,345$  Volts,  $Z_0 = 19,89$  cm e  $Z_c = 6,34$  cm. O diâmetro do feixe do laser de prova ( $\omega_{0p}$ ) em  $\lambda = 632,8$  nm é dado por:

$$\omega_{0p} = \sqrt{\frac{Z_c \lambda}{\pi}} = \sqrt{\frac{6,34 \times 10^{-2} m \times 632,8 \times 10^{-9} m}{\pi}} = 11,3 \times 10^{-3} cm \quad (3.24)$$

Para melhor visualização dos parâmetros, foram resumidos na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Parâmetros experimentais para determinação da cintura do feixe do laser

Laser	$\lambda$ (nm)	$\omega_0$ (cm)	$Z_0$ (cm)	$Z_c$ (cm)
Ar	514	$3,375 \times 10^{-3}$	17,841	0,696
He-Ne	632,8	$11,3 \times 10^{-3}$	19,89	6,34

De posse desses valores é possível calcular a cintura do feixe dos lasers de Ar e He-Ne para encontrar os parâmetros  $m$ ,  $V$  e  $\omega_e$  que serão usados na Equação de lente térmica 3.25 para obter o melhor ajuste de curva com os dados experimentais e encontrar o sinal de lente térmica e obter o valor da difusividade térmica das amostras de forma indireta através de  $t_c$ .

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \operatorname{atan} \left[ \frac{2mV}{[(1 + 2m)^2 + V^2] \frac{t_c}{2t} + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2 \quad (3.25)$$

em que:

$$m = \left( \frac{\omega_{1p}}{\omega_e} \right)^2; V = \frac{Z_1}{Z_c} \text{ quando } Z_2 \gg Z_c; t_c = \frac{\omega_e^2}{4D}; \theta = -\frac{P_e A_e l_0}{K \lambda_p} \frac{ds}{dT} \quad (3.26)$$

sendo:

$t_c$  : Constante de tempo característica da lente térmica;

$\omega_e$  : Raio do feixe laser de excitação na amostra;

$D$  : Difusividade térmica da amostra ( $cm^2/s$ );

$K$  : Condutividade térmica ( $w \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ );

$P_e$  : Potência do feixe laser de excitação (mW);

$A_e$  : Coeficiente de absorção óptica no comprimento de onda da luz do feixe do laser de excitação;

$l_0$  : Espessura da amostra;

$Z_c$  : Distância confocal do feixe de prova;

$Z_1$  : Distância entre a cintura do laser de prova e a amostra;

$Z_2$  : Distância entre a amostra e o detector;

$\omega_{1p}$  : Raio do feixe laser de prova na amostra;

$\theta$  : Aproximadamente a diferença de fase do feixe de prova entre  $r=0$  e  $r=\sqrt{2\omega_e}$  induzida pela lente térmica;

$\lambda_p$  : Comprimento de onda do feixe de prova;

$I(0)$  : O valor de  $I(t)$  quando o transiente de tempo,  $t$ , ou  $\theta$ , é zero

## 4 Resultados e discussão

Neste capítulo serão discutidos os resultados experimentais obtidos das amostras de vidro aluminoborato de bário (BBA), bem como a influência de íons terras raras nessa matriz vítrea. Primeiramente serão apresentados os resultados referentes as amostras base, sem a introdução de nenhum dopante. Logo em seguida serão discutidos os resultados referentes aos vidros dopados e codopados com íons  $Dy^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$  e  $Eu^{3+}$ .

### 4.1 Vidro base (BBA)

Nesta seção será abordado um estudo comparativo entre as composições de vidro BBA em função da concentração de óxido de bário, discorrendo sobre suas propriedades estruturais, mecânicas, ópticas e termo-ópticas.

#### 4.1.1 Propriedades estruturais, mecânicas e ópticas

Todas as composições investigadas que foram feitas na tentativa de encontrar uma matriz base a ser utilizada como hospedeira para íons terras raras, estão representadas em um diagrama de fases ternário, Figura 4.1. Cada vértice do diagrama representa 100% do respectivo óxido do sistema  $BaO-B_2O_3-Al_2O_3$ .

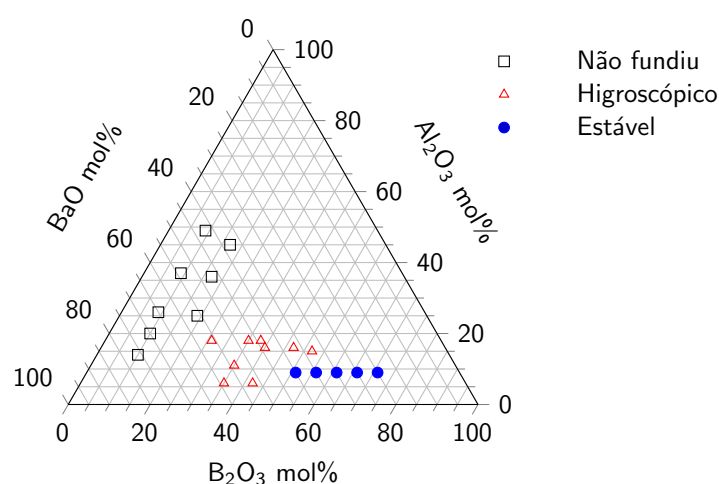


Figura 4.1 – Diagrama de fases ternário mostrando as composições testadas para o sistema  $BaO:B_2O_3:Al_2O_3$ .

Pode-se observar na Figura 4.1 que dentre as 22 amostras sintetizadas, apenas aquelas com estequiometria  $(71 - x)\text{B}_2\text{O}_3:(20 + x)\text{BaO}:9\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $x= 0; 5; 10; 15$  e  $20$  %mol) se apresentaram estáveis (não higroscópicas) quando comparadas as outras. Essas amostras fundidas a  $1200$  °C apresentaram boa qualidade ótica e alta transparência.

A Figura 4.2 mostra as fotos das amostras de vidro aluminoborato de bário com diferentes concentrações de BaO. Todas são transparentes na região do visível, independente da concentração de BaO. É possível visualizar o texto através das amostras com aproximadamente  $2$  mm de espessura, Figura 4.2.



Figura 4.2 – Amostras do sistema  $\text{B}_2\text{O}_3:\text{BaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentando alta transparência com aproximadamente  $2$  mm de espessura variando a concentração de BaO.

Amostras cujo teor de  $\text{B}_2\text{O}_3$  variou de  $25$  a  $50\%$  em mol, se mostraram higroscópicas. De fato, depois que estas amostras foram submersas em água destilada, elas ficaram opacas e acabaram dissolvidas depois de alguns dias. Por outro lado, a frita fundida a  $1500$  °C, cuja composição tinha concentrações de  $\text{B}_2\text{O}_3 < 20\%$ mol não apresentaram fluidez suficiente para serem vertidas do cadinho, ocorrendo a cristalização. Tendo em conta estes fatos, apenas as propriedades físicas das amostras estáveis foram estudadas neste trabalho.

Na Figura 4.3 são mostrados os difratogramas das amostras BBA variando a concentração de BaO. As amostras analisadas não apresentaram picos de cristalinidade, apenas três halos devido ao estado vítreo.

Outro fato interessante observado foi o deslocamento e redução da intensidade dos três halos presentes nos difratogramas de raios X. Este fato acompanhou o aumento da concentração de óxido de bário, ou seja, quanto maior a concentração de BaO, mais deslocado e menor a intensidade dos halos, sendo que este fenômeno ficou mais evidente no primeiro halo, como melhor visualizado na Figura 4.4.

No caso da amostra 20BBA, os halos são centralizados no ângulo  $2\theta$  em  $16,1$ ,  $26,8$  e  $41,5$  °. À medida que a concentração de BaO aumenta de  $20$  para  $40$  mol%, o centro do primeiro halo é deslocado para um valor maior de  $2\theta$ , ou seja,  $16,1$ ,  $16,7$ ,  $17,8$ ,  $18,2$  e  $19,1$  °, e suas intensidades diminuem. Este caso pode estar relacionado com as distâncias interatômicas dos átomos, pois cada halo representa um tipo de ligação, uma determinada distância interatômica entre moléculas e/ou tamanhos diferentes de moléculas. Uma vez que o bário possui raio atômico maior que os outros elementos químicos contidos na matriz do vidro, conforme aumenta-se sua concentração, maior os tamanhos de moléculas e as distâncias interatômicas

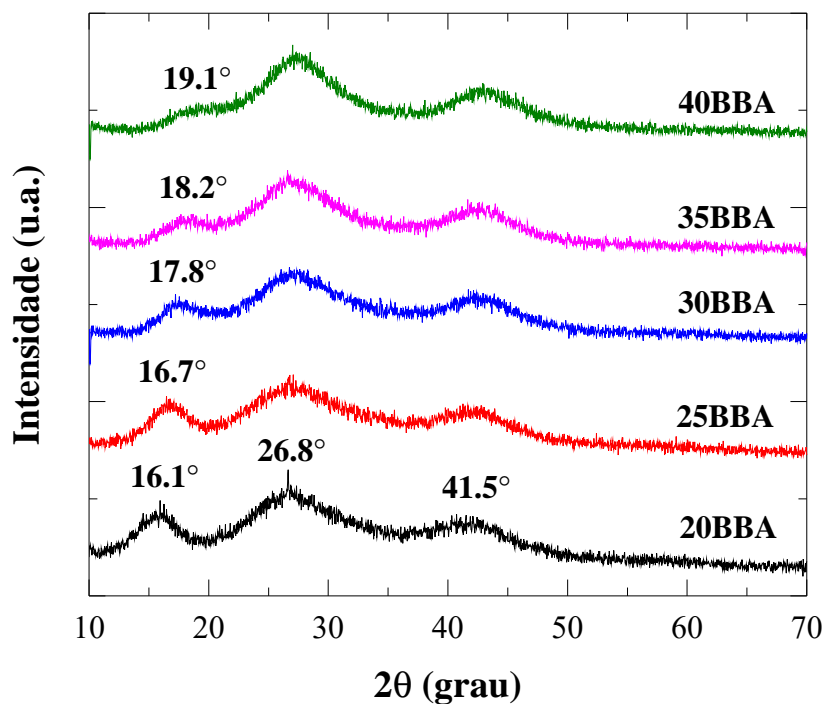


Figura 4.3 – Difratoogramas de raios X para vidros BBA em função da %molar de BaO.

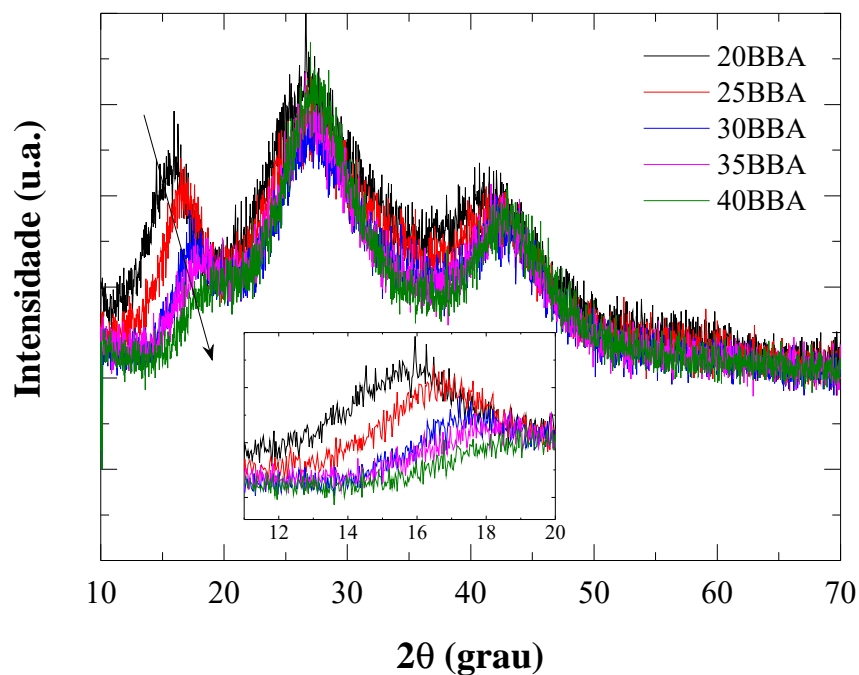


Figura 4.4 – Deslocamento e redução da intensidade dos halos nos difratogramas de raios X variando a %molar de BaO.

das amostras na matriz vítrea, ocasionando dessa forma uma mudança estrutural na rede de vidro.

Os valores de densidade também foram afetados com a variação de BaO. O aumento da concentração de óxido de bário ocasionou um aumento na densidade do vidro, isto se deve ao fato da massa atômica do bário ser maior (137,3 u) em relação a massa atômica do boro (10,81 u), conforme o BaO substitui  $B_2O_3$  na matriz vítrea. Essa variação da densidade nas amostras de vidros BBA podem ser observadas na Figura 4.5 e Tabela 4.1.

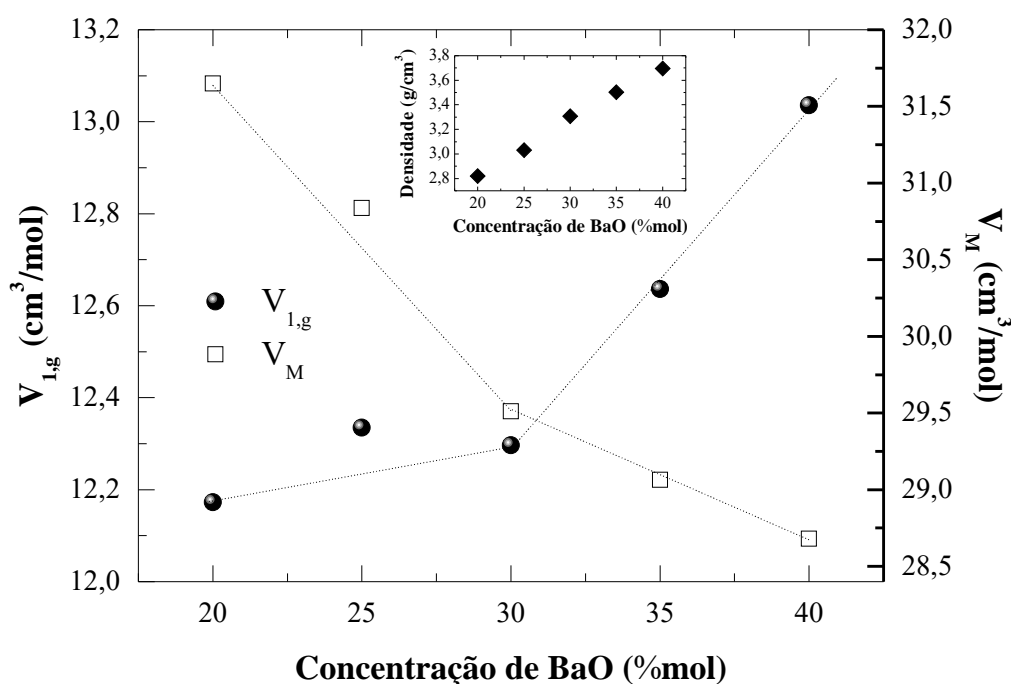


Figura 4.5 – Variação da densidade, volume molar e volume molar de oxigênios em função a concentração de BaO.

Tabela 4.1 – Valores da densidade e volume molar do vidro variando as concentrações de BaO.  $\rho$  é a densidade, BaO/ $B_2O_3$  é a razão molar entre os principais componentes do vidro BaO e  $B_2O_3$ ,  $\bar{n}_{O^{2-}}$  é o número médio de oxigênios,  $\bar{W}_g$  é a massa molecular média de todos os componentes do vidro,  $V_M$  é o volume molar,  $V_{1,g}$  é o volume molar de oxigênios e  $H_V$  é a Microdureza Vickers dos vidros BBA.

Amostra	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\bar{W}_g$ (g/mol)	$\bar{n}_{O^{2-}}$	$V_M$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$V_{1,g}$ (cm <sup>3</sup> /mol)	BaO/ $B_2O_3$	$H_V$ (GPa)
20BBA	2,82 ±0,02	89,2506	2,6	31,65	12,173	0,282	5,3 ±0,4
25BBA	3,03 ±0,01	93,4374	2,5	30,84	12,335	0,379	5,1 ±0,3
30BBA	3,308 ±0,006	97,6241	2,4	29,51	12,296	0,492	4,7 ±0,3
35BBA	3,503 ±0,006	101,8108	2,3	29,06	12,637	0,625	4,4 ±0,2
40BBA	3,696 ±0,007	105,9975	2,2	28,68	13,036	0,784	4,2 ±0,2

A densidade aumenta aproximadamente 20% a cada 5% em mol de BaO adicionado, apresentando um aumento linear de 2,82 para 3,696 g/cm<sup>3</sup>, para as amostras 20BBA e 40BBA, respectivamente. Enquanto que o volume molar das amostras diminui aproximadamente 10% a cada 5% em mol de BaO acrescentado, seus valores são de 31,65 cm<sup>3</sup>/mol para a amostra 20BBA e 28,68 cm<sup>3</sup>/mol para a amostra 40BBA. Quanto maior a densidade, menor o volume molar, o que já era de se esperar conforme a Equação 3.2, pois são inversamente proporcionais. Sendo assim, quanto maior a concentração de BaO tem-se um vidro com estrutura mais compacta, ou seja, mais denso e com menor volume.

Com relação ao volume molar de oxigênios ( $V_{1,g}$ ), pode-se ver que apresentou comportamento diferente do volume molar ( $V_M$ ), enquanto  $V_M$  diminui com o aumento da concentração de BaO,  $V_{1,g}$  aumenta de 12,173 para 13,036 cm<sup>3</sup>/mol, como mostrado na Figura 4.5. Os valores de  $V_{1,g}$  versus a concentração de BaO mostram duas regiões, a primeira mostra uma inclinação suave em comparação com a segunda região, respectivamente 20-25 e 30-40% mol de BaO.

De acordo com Volf (VOLF, 1988), uma curva mais ou menos paralela ao eixo  $x$  indica que todos os átomos de elementos eletro-positivos estão situados na cavidade do formador de vidro, neste caso, unidades trigonais (BO<sub>3</sub>) ou tetragonais (BO<sub>4</sub>) de boro. Além disso, uma vez que as amostras têm 9% molar de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uma substituição isomórfica pode ocorrer. Já a curva ascendente é uma indicação de que a rede do vidro é expandida pela entrada de BaO. Essa descontinuidade na região entre 25 a 30% mol de BaO também foi observada nos valores de volume molar e em outras propriedades, como a polarizabilidade eletrônica para íons de oxigênio e a difusividade térmica.

Os valores de densidade, volume molar e volume de oxigênios corroboram com os valores de microdureza Vickers, pois estes diminuem de 5,3 ± 0,4 GPa para 4,2 ± 0,2 GPa na mesma magnitude que os valores de densidade aumentam quando é adicionado BaO na composição do vidro. De acordo com Zhao (ZHAO; KROEKER; STEBBINS, 2000), os íons bivalentes apresentam uma maior intensidade de campo em comparação com o grupo de boro. Assim, a adição de BaO na composição de vidro borato promove a conversão de unidades BO<sub>3</sub> em unidades BO<sub>4</sub> e, o aumento de bário pode acarretar também no aumento de oxigênios não ligados (NBO) (DELL; BRAY; XIAO, 1983; ECKERT, 1992; ZHAO; KROEKER; STEBBINS, 2000; STEBBINS et al., 2008).

Os NBO's reduzem a conectividade dos átomos na matriz vítrea e, conseqüentemente, diminui a rigidez da estrutura de vidro, resultando em um material menos duro (TIEGEL et al., 2015; PYE; FRECHETTE; KREIDL, 2012) e isto pode ser comprovado nos resultados de Microdureza Vickers mostrados na Figura 4.6.

Portanto, quanto mais bário é adicionado na composição do vidro BBA, uma boa parte do boro trigonal é convertido em boro tetraedral e outra parte aumenta a ocorrência de oxigênios não ligados, fazendo com que haja menor conexão entre os átomos e conseqüentemente,



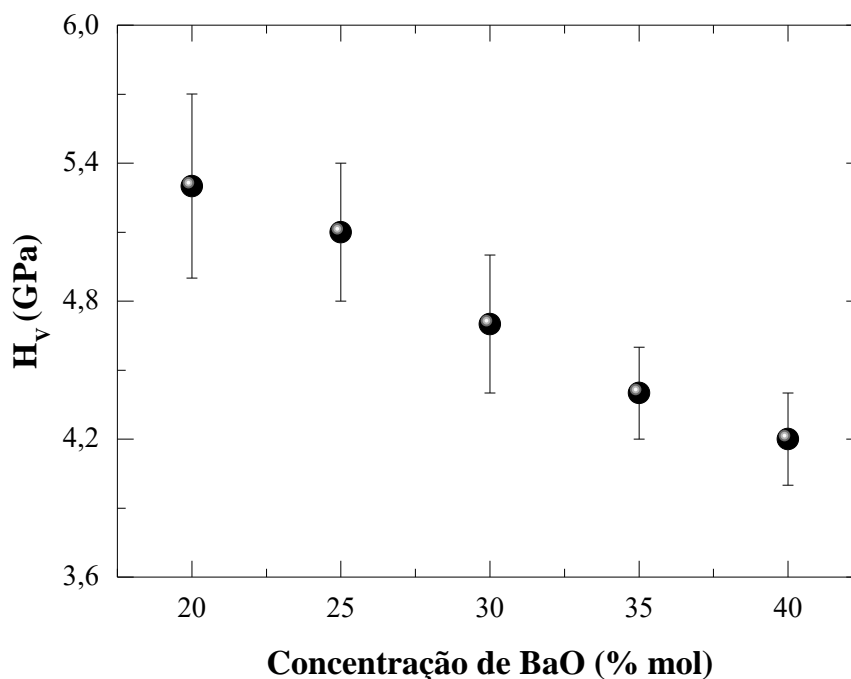


Figura 4.6 – Microdureza Vickers em função da concentração de BaO.

menor dureza.

Em vidros boratos e borossilicatos, por exemplo, a adição inicial de óxido alcalino não produz NBO mas em vez disso transforma  $\text{BO}_3$  em  $\text{BO}_4$ . Somente para razão molar Ba/B maior que 0,5 ocorre o processo inverso e a formação significativa de NBO podem ocorrer (DELL; BRAY; XIAO, 1983; ECKERT, 1992; STEBBINS et al., 2008). Como pode-se ver na Tabela 4.1 a partir a da amostra 30BBA a razão BaO/B<sub>3</sub> passa a ser maior que 0,5 e o volume de oxigênios começa a aumentar, o que pode acarretar em quebras de ligações, ou seja, a adição de bário aumenta a quantidade de oxigênios não ligados.

Os dados do índice de refração das amostras investigadas indicam que quanto maior a concentração de BaO na amostra, maior é o seu valor, esses valores estão apresentados na Figura 4.7 e Tabela 4.2, onde pode-se verificar que o índice de refração para a amostra 30BBA diminui de 1,6083 (486 nm) para 1,5922 (900 nm), aproximadamente 1%. Para medições feitas em 486 nm, quando a concentração de BaO aumenta de 20 para 40% em mol, ocorre um aumento de 1,565 (20BBA) para 1,6427 (40BBA), uma variação de aproximadamente 5%, este comportamento é semelhante para todas as amostras BBA.

O aumento no índice de refração pode ser atribuído à formação de NBO na rede de vidro, devido a mais ligações iônicas sobre a ligação covalente de BO's. A formação de NBO's induz um aumento na polarizabilidade do vidro. Essas hipóteses podem ser esclarecidas verificando o comportamento da refração molar ( $R_M$ ), polarizabilidade eletrônica molar ( $\alpha_M$ ) e polarizabilidade eletrônica dos íons óxidos ( $\alpha_{O^{2-}}$ ), cujos valores são resumidos na Tabela

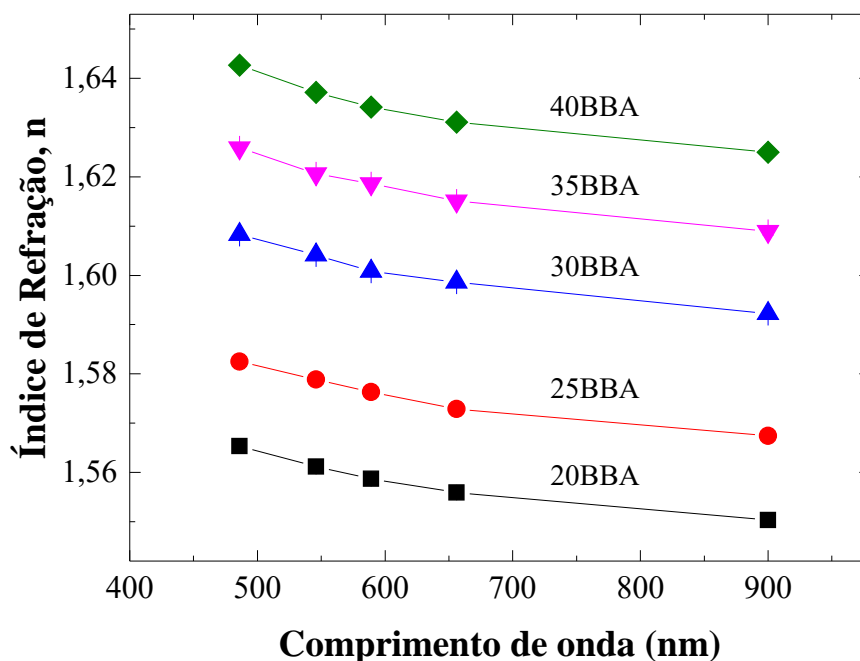


Figura 4.7 – Índice de refração do vidro base versus variação da concentração de BaO e variação do comprimento de onda.

Tabela 4.2 – Índice de refração em vários comprimentos de onda para a amostra BBA em função da concentração de BaO.

Amostra	$\lambda$ (nm)				
	486 (F)	546 (e)	589 (D)	656 (C)	900
20BBA	1,565±0,001	1,5611±0,0006	1,5587±0,0004	1,5559±0,0004	1,5503±0,0006
25BBA	1,5825±0,0007	1,5788±0,0005	1,5763±0,0007	1,5729±0,0004	1,5674±0,0005
30BBA	1,6083±0,0007	1,6041±0,0003	1,6008±0,0002	1,5986±0,0005	1,5922±0,0004
35BBA	1,6259±0,0005	1,6206±0,0003	1,6186±0,0006	1,6151±0,0004	1,6090±0,0008
40BBA	1,6427±0,0004	1,6371±0,0004	1,6341±0,0004	1,6311±0,0006	1,6250±0,0007

4.3. Também são apresentados valores de  $dn/dT$  e número Abbe.

A polarizabilidade eletrônica de íons óxidos dos vidros BBA aumenta de 1,44 para 1,57  $\text{Å}^3$ , como mostrado na Figura 4.8. Além disso, é notória uma região de anomalia entre 25 e 30% molar de BaO, indicando que a mudança estrutural ocorre. De fato, esse comportamento também é observado em valores de volume molar, volume de oxigênios, dureza e padrões de difração de raios X.

À medida que o comprimento de onda da medição aumenta de 486 nm para 900 nm, o índice de refração diminui em cerca de 1% para todas as amostras. Estes resultados estão em boa concordância com aqueles relatados na literatura (CHEN; ZHU, 2012; LOOS et al., 2015). Os valores de  $dn/dT$  foram obtidos da análise de regressão linear mostrado na Figura 4.9, cujos valores variaram de  $1,698 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$  a  $1,682 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ , mostrados na Tabela 4.3, que

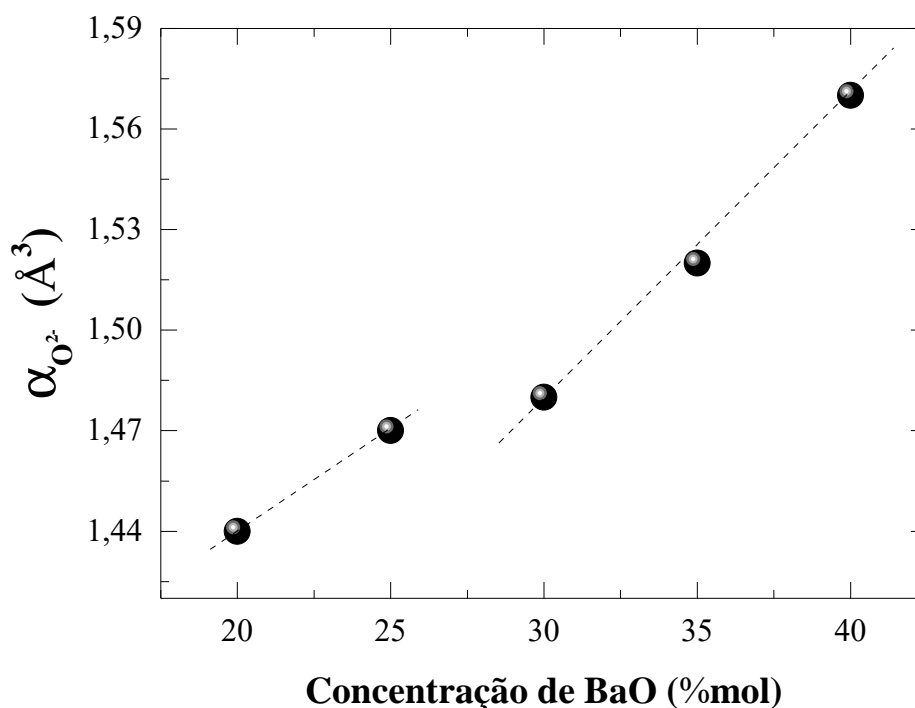


Figura 4.8 – Polarizabilidade eletrônica para íons de oxigênio das amostras BBA variando a concentração de BaO.

estão dentro dos valores relatados de vários vidros boratos (TAHERI et al., 1992). O número Abbe indica que as amostras de vidros boratos investigadas pertencem à família de vidros ópticos densos (SCHOLZE, 1980).

Tabela 4.3 – Refração molar ( $R_M$ ), polarizabilidade molar dos cátions ( $\alpha_i$ ), polarizabilidade eletrônica para íons de oxigênio ( $\alpha_{O^{2-}}$ ),  $dn/dT$  e número Abbe ( $v_e$ ) para as amostras BBA variando a concentração de BaO.

Amostra	$R_M$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$\alpha_i$ ( $\text{\AA}^3$ )	$\alpha_{O^{2-}}$ ( $\text{\AA}^3$ )	$dn/dT$ ( $10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ )	$v_e$
20BBA	10,2506	0,31959	1,44	$1,698 \pm 0,002$	61,659
25BBA	10,2528	0,39759	1,47	$1,693 \pm 0,002$	60,292
30BBA	10,1513	0,47559	1,48	$1,686 \pm 0,002$	62,278
35BBA	10,2157	0,55359	1,52	$1,682 \pm 0,002$	57,463
40BBA	10,2958	0,63159	1,57	$1,682 \pm 0,001$	54,922

As amostras apresentaram alta transparência na região UV-Vis-NIR (Ultravioleta-Visível-Infravermelho próximo), a Figura 4.10 apresenta os espectros de transmitância para as amostras BBA com aproximadamente 2 mm de espessura. Pelo menos 85% da luz é transmitida na região visível e infravermelho próximo (400 a 1000 nm) e o corte da transmissão no ultravioleta ocorre em 200 nm. As curvas de coeficiente de absorção óptica

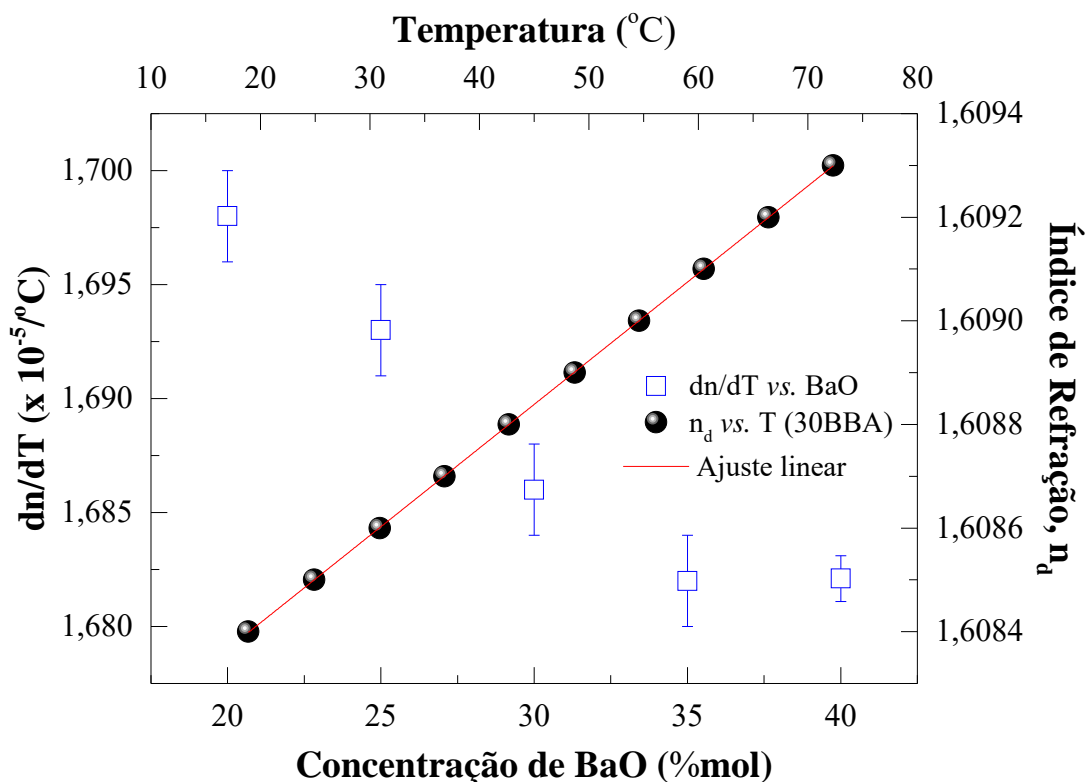


Figura 4.9 – Ajuste linear da curva do índice de refração em função da temperatura para a amostra 30BBA e  $dn/dT$  em função da concentração de BaO.

para as amostras BBA mostradas na Figura 4.11 confirmam a ausência de qualquer transição na região do visível.

Na Figura 4.12 é mostrada a curva de transmitância na região do infravermelho para as amostras BBA. É possível observar uma diminuição na curva de transmissão devido ao grupo hidroxila (OH), que é usual para amostras fundidas ao ar.

Na Figura 4.13 são mostrados curvas de absorbância na região do infra-vermelho (IR). Verifica-se que todos os espectros incluem três regiões principais.

A primeira região no intervalo  $\approx 1600$  a  $\approx 1150$   $\text{cm}^{-1}$  exibe duas bandas em  $\approx 1373$  e  $\approx 1221$   $\text{cm}^{-1}$  devido a assimetria de borato trigonal vibrações de ligação, ou seja, grupo  $\text{BO}_3$ . Na segunda região FTIR de  $\approx 1150$  a  $\approx 800$   $\text{cm}^{-1}$  é observada duas bandas em  $\approx 1040$  e  $\approx 960$   $\text{cm}^{-1}$  que são atribuídas as ligações de vibrações de B-O e de alongamento das unidades  $\text{BO}_4$  do grupo tri, tetra e penta borato (OSIPOV et al., 2016; ABDELGHANY; HAMMAD, 2015; ABDELGHANY; ELBATAL; MAREI, 2012). A faixa centralizada em  $\approx 700$   $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída à deformação B-O-B na rede do vidro, onde as pontes de oxigênios são formadas devido às unidades  $\text{BO}_4$  e  $\text{BO}_3$ . A banda fraca evidenciada em  $\approx 460$   $\text{cm}^{-1}$  é associada a ligações Ba-O. Essa banda mantém a mesma magnitude até 35% molar de BaO e quase desaparece para a amostra 40BBA.

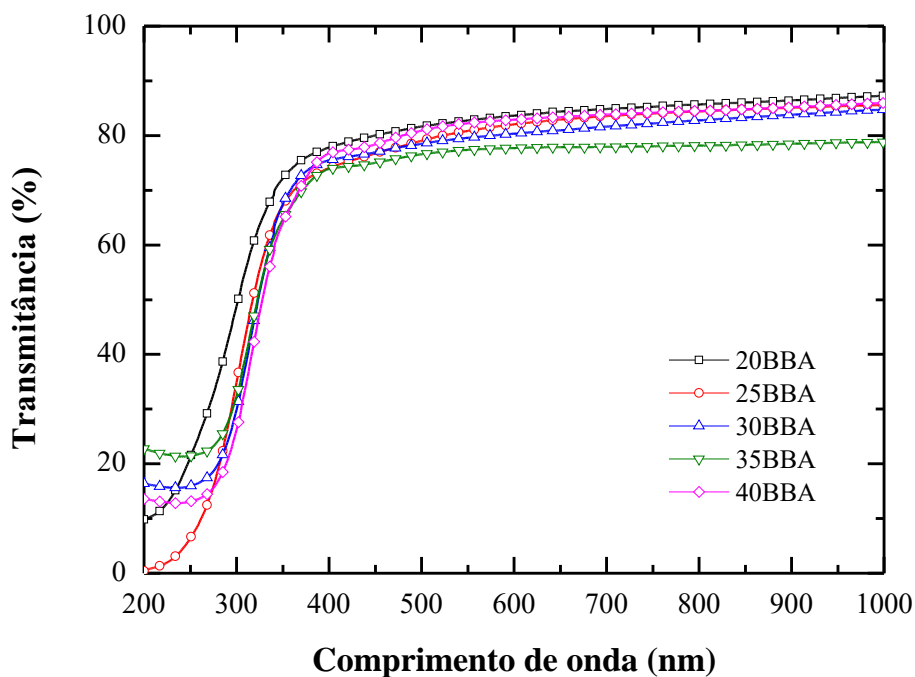


Figura 4.10 – Transmittância das amostras variando a concentração de BaO na faixa de 200 nm a 1000 nm.

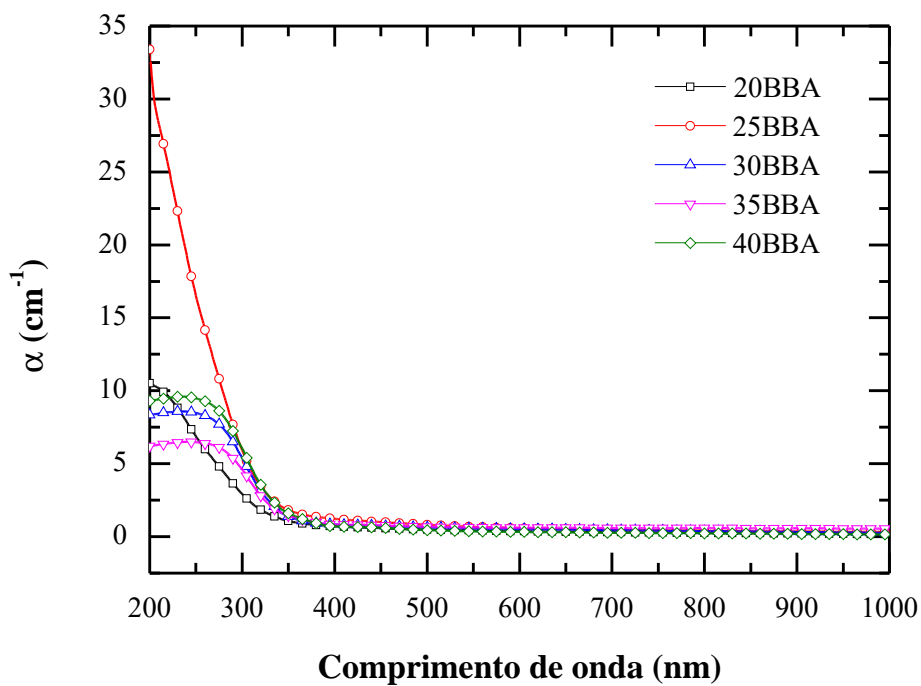


Figura 4.11 – Coeficiente de absorção óptica das amostras variando a concentração de BaO na faixa de 200 nm a 1000 nm.

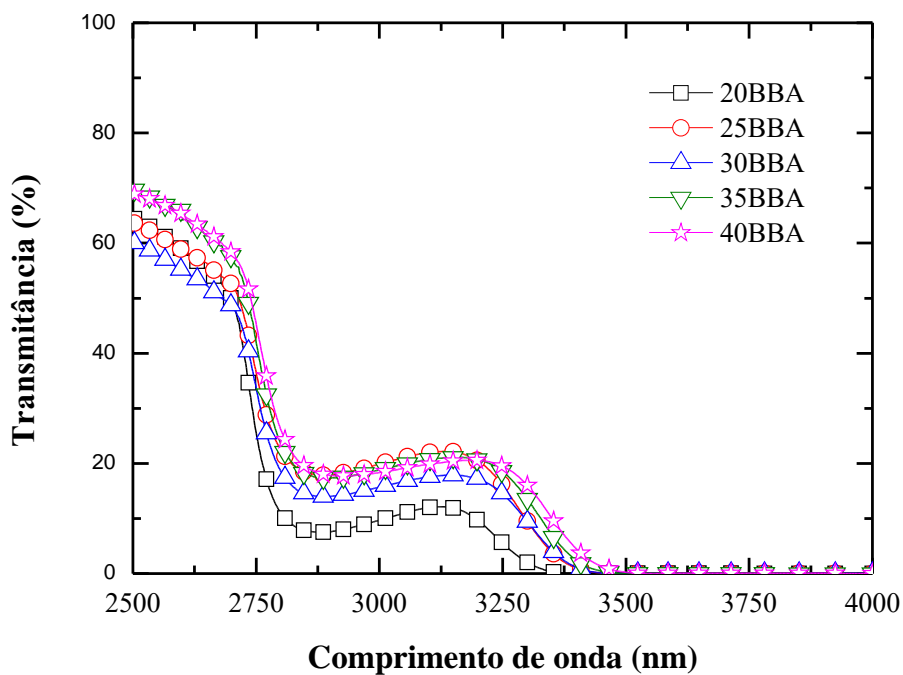


Figura 4.12 – Transmittância das amostras variando a concentração de BaO na faixa de 2500 nm a 4000 nm.

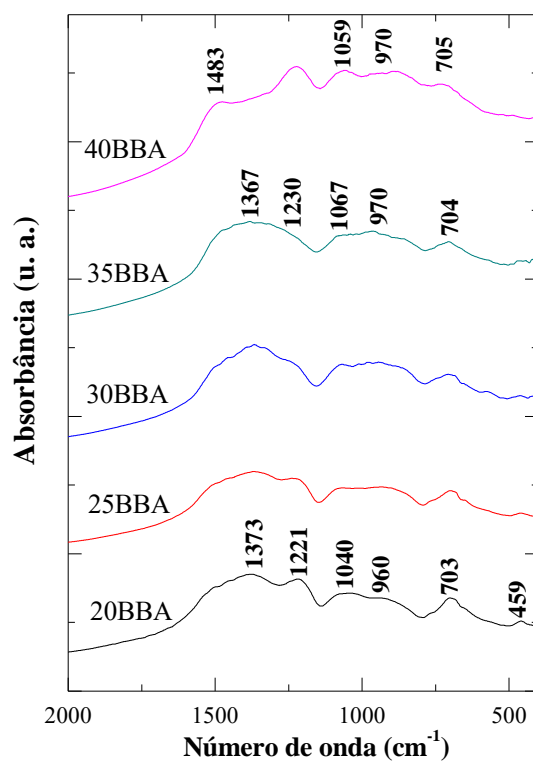


Figura 4.13 – Espectros de absorbtância de amostras com diferentes concentrações de BaO.

### 4.1.2 Propriedade termo-óptica

Na Figura 4.14 é apresentado o transiente do sinal de lente térmica típicos para as amostras investigadas. Estes transientes são característicos de lentes convergentes, nas quais  $ds/dT > 0$  (GORDON et al., 1965; SHELDON; KNIGHT; THORNE, 1982; SNOOK; LOWE, 1995).

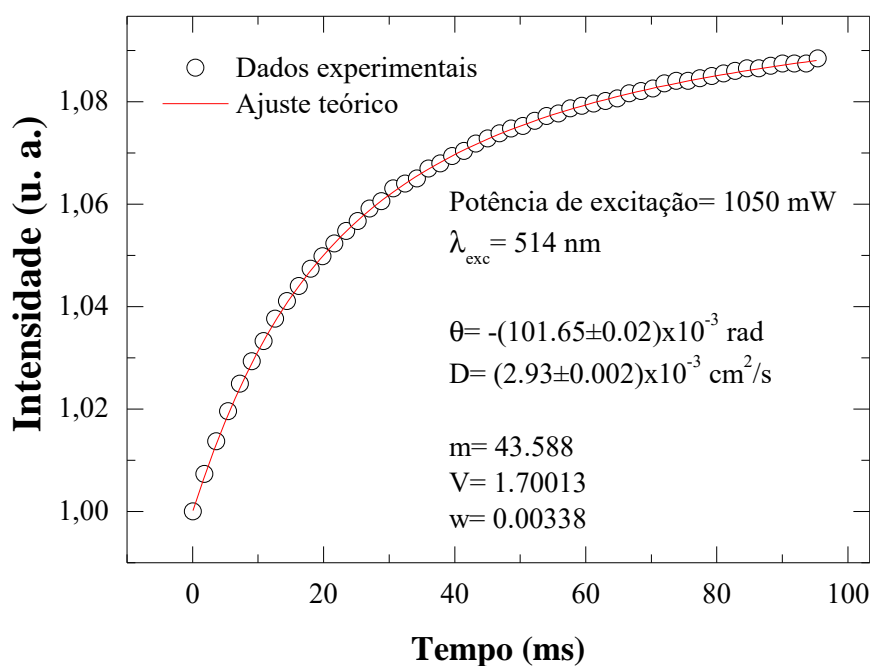


Figura 4.14 – Resolução temporal de lente térmica da amostra de vidro 30BBA, com  $\lambda_{exc} = 514$  nm e  $\lambda_p = 632,8$  nm.

No exemplo mostrado para a amostra de vidro 30BBA, excitada com 1050 mW em 514 nm e  $\lambda_p$  em 632,8 nm obtivemos  $\theta = -(0,10165 \pm 0,00002)$  rad e  $t_c = 0,96 \pm 0,01$ . Tendo o valor de  $t_c$ , e usando a Equação 3.26 encontramos a difusividade térmica  $D = (2,930 \pm 0,002) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

O desvio padrão apresentado na Figura 4.15 para os valores de difusividade térmica das amostras BBA referem-se a medições feita em três posições da amostra, e em três potências diferentes para cada uma dessas posições. Pode-se perceber que por ser um vidro a difusividade apresenta pequenas variações. Por exemplo, para a amostra 20BBA a difusividade variou de 3,1 a  $3,7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

De posse dos valores de difusividade, na Figura 4.15 e Tabela 4.4 podemos ver que D tende a diminuir conforme aumenta-se a concentração de BaO, isto é um indício que o Ba entra como modificador de rede na estrutura.

A difusividade térmica, D, diminui de  $3,4 \pm 0,3$  para  $2,75 \pm 0,04 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  e corroboram com os resultados de microdureza Vickers, visto que ambas diminuem na mesma magnitude quando é acrescido BaO na matriz do vidro. A microdureza e a difusividade

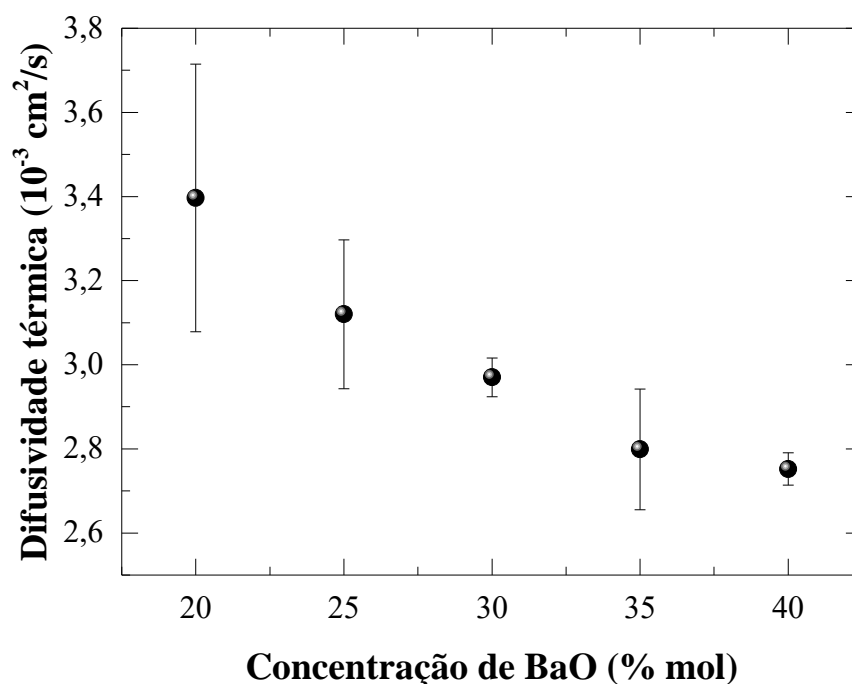


Figura 4.15 – Difusividade térmica em função da concentração de BaO das amostras de vidro BBA.

Tabela 4.4 – Difusividade térmica (D) dos vidros BBA, L é a espessura da amostra e  $t_c$  é a constante de tempo característico da lente térmica.

Amostra	$t_c$ (ms)	D ( $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ )
20BBA	$0,85 \pm 0,08$	$3,4 \pm 0,3$
25BBA	$0,92 \pm 0,05$	$3,1 \pm 0,2$
30BBA	$0,96 \pm 0,01$	$2,97 \pm 0,05$
35BBA	$1,02 \pm 0,05$	$2,8 \pm 0,1$
40BBA	$1,04 \pm 0,01$	$2,75 \pm 0,04$

térmica decrescem cerca de 20% à medida que a BaO é adicionada às amostras, o que é uma indicação de que os átomos de Ba atuam como modificadores da rede de vidro. E como vimos anteriormente nas medidas de densidade e volume molar e de oxigênio a adição de BaO na matriz vítrea gera oxigênios não ligados (NBO's), esse aumento de NBO cria barreiras térmicas adicionais na estrutura do vidro e, portanto, uma menor difusividade térmica.

## 4.2 Vidro BBA:Dy<sup>3+</sup>

Nesta seção, seguem os resultados referentes a matriz vítrea, BBA, dopada com o elemento terra rara disprósio (xDyBBA). Será discutido a influência dos íons de Dy<sup>3+</sup>



na matriz de vidro escolhida (30BBA), por meio de resultados de difração de raios X, densidade, índice de refração, absorção óptica, luminescência, colorimetria e tempo de vida da fluorescência. Importante ressaltar que para todos os conjuntos de amostras dopadas e codopadas a matriz base escolhida foi a amostra 30BBA.

#### 4.2.1 Propriedades estruturais, mecânicas e ópticas

Na Figura 4.16 é possível observar nos difratogramas de raios X a ausência de qualquer pico de cristalinidade.

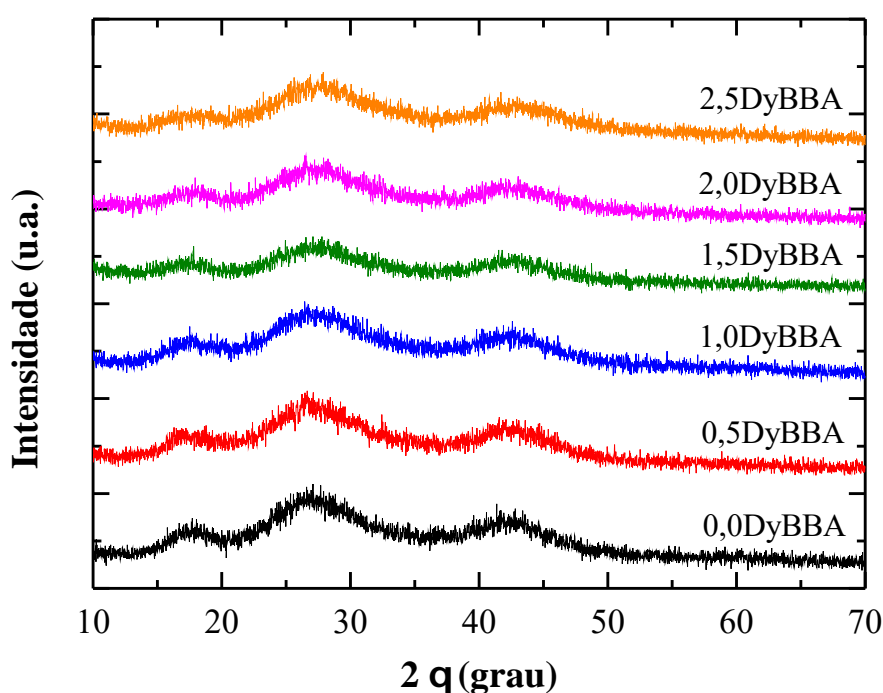


Figura 4.16 – Difratogramas de raios X em função da variação da concentração de disprósio

A modificação na estrutura do vidro base devido à adição de  $Dy_2O_3$  por substituição de  $B_2O_3$  e  $BaO$  proporcionalmente, foi estudada considerando a densidade ( $\rho$ ), Volume molar ( $V_M$ ), concentração de íons de  $Dy^{3+}$  por  $cm^3$  ( $N$ ), índice de refração ( $n$ ), polarizabilidade eletrônica para íons de oxigênio ( $\alpha_{O^{2-}}$ ), entre outras. Estas propriedades físicas estão incluídas nas Tabelas 4.5 e 4.6, em que usamos um acrônimo para identificar cada amostra.

A Figura 4.17 mostra a variação da densidade ( $\rho$ ) e do volume molar de oxigênios ( $V_{1,g}$ ) em função da concentração de  $Dy_2O_3$ . Com o acréscimo de íons de  $Dy^{3+}$  há um aumento nos valores de densidade que pode ser devido à substituição de  $BaO$  e  $B_2O_3$  por  $Dy_2O_3$ , uma vez que o óxido de disprósio possui massa molar maior em relação ao óxido de bário e o óxido de boro. Em contrapartida, o volume molar de oxigênios possui um comportamento praticamente constante e paralelo ao eixo das abscissas. O que pode estar associado a pequena

Tabela 4.5 – Valores da densidade e volume molar do vidro variando as concentrações de  $Dy^{3+}$ ,  $\rho$  é a densidade,  $N$  é a concentração de íons de  $Dy^{3+}$  por  $cm^3$ ,  $\bar{n}_O$  é o número médio de oxigênios,  $\bar{W}_g$  é a massa molecular média de todos os componentes do vidro,  $V_M$  é o volume molar e  $V_{1,g}$  é o volume molar de oxigênios.

Amostra	$\rho$ ( $g/cm^3$ )	$V_M$ ( $cm^3/mol$ )	$N$ ( $10^{20}$ íons/ $cm^3$ )	$\bar{n}_O$	$\bar{W}_g$ ( $g/mol$ )	$V_{1,g}$ ( $cm^3/mol$ )
0DyBBA	$3,308 \pm 0,006$	29,51	-	2,400	97,6241	12,2965
0,5DyBBA	$3,34 \pm 0,01$	29,65	1,088	2,405	98,9318	12,3283
1,0DyBBA	$3,35 \pm 0,02$	29,96	2,168	2,410	100,2395	12,4322
1,5DyBBA	$3,38 \pm 0,04$	30,00	3,226	2,415	101,5472	12,4215
2,0DyBBA	$3,43 \pm 0,04$	30,01	4,259	2,420	102,8549	12,4004
2,5DyBBA	$3,44 \pm 0,03$	30,26	5,281	2,425	104,1626	12,4791

variação da concentração de terra rara na matriz do vidro, indicando que os íons de  $Dy^{3+}$  entram na matriz hospedeira ocupando os espaços vazios (VOLF, 1988).

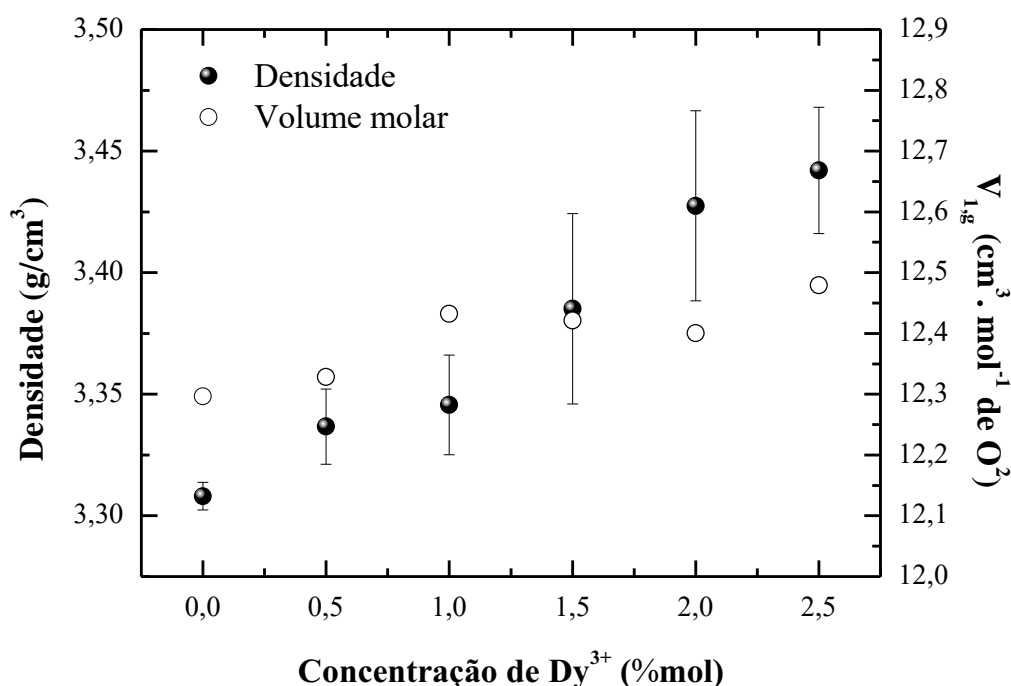


Figura 4.17 – Densidade e volume molar de oxigênios das amostras DyBBA dopadas com diferentes concentrações de  $Dy^{3+}$ .

Pode-se observar na Tabela 4.5 que o volume molar ( $V_M$ ) também mostrou tendência crescente com o aumento da concentração de  $Dy_2O_3$ . Todavia, esta tendência é incomum, visto que o volume molar é inversamente proporcional à densidade. Vale ressaltar que este fato pode estar relacionado com os raios atômicos do boro (0,90 Å) e disprósio (1,77 Å), sendo que o boro por ser menor, ocupa, conseqüentemente, um menor espaço na matriz do vidro. No entanto, como há substituição de  $B_2O_3$  pelo  $Dy_2O_3$ , o disprósio passa a ocupar um

espaço maior, o que pode ter ocasionado volume molar crescente com o aumento de íons  $\text{Dy}^{3+}$ . Sendo assim, a medida que a densidade aumenta o volume molar também tende a aumentar de forma sutil, resultando em valores crescentes, como observados na Tabela 4.5.

O índice de refração ( $n$ ) foi medido em vários comprimentos de onda e mostrou tendência crescente (como a densidade), com aumento do teor de  $\text{Dy}^{3+}$ , que é apresentado na Tabela 4.6 e Figura 4.18. Para o comprimento de onda em 589 nm o índice de refração variou de  $1,6008 \pm 0,0002$  (amostra base) para  $1,6138 \pm 0,0003$  (amostra 2,5DyBBA).

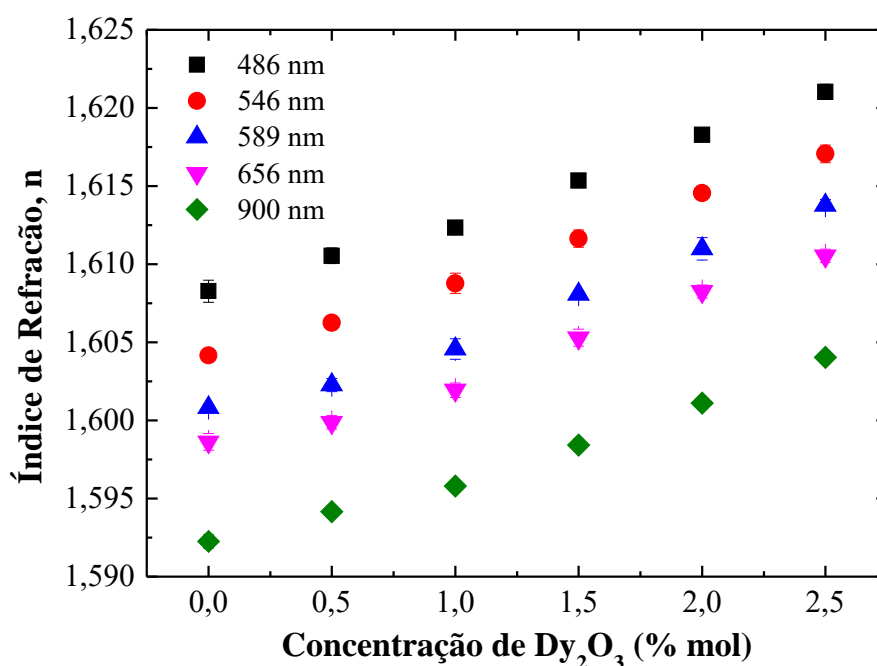


Figura 4.18 – Índice de refração em função do comprimento de onda das amostras DyBBA variando a concentrações de  $\text{Dy}^{3+}$ .

O índice de refração da amostra 2,5DyBBA, por exemplo, variou de  $1,6210 \pm 0,0005$  para  $1,6040 \pm 0,0002$ , para medições feitas de 486 e 900 nm, respectivamente. No caso de medições feitas em função da temperatura, não houve variação significativa nos valores de  $dn/dT$ , sendo praticamente constantes em relação a variação de concentração de  $\text{Dy}^{3+}$ , como mostrado na Tabela 4.6. Os valores de  $\alpha_{O^{2-}}$  aumentam conforme a concentração de  $\text{Dy}^{3+}$  é aumentada, variando de 1,9607 (amostra 0,5DyBBA) para  $2,0129 \text{ \AA}^3$  (amostra 2,5DyBBA). Indicando que o  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  entra na matriz do vidro formando NBO.

Tabela 4.6 – Índice de refração (n) em vários comprimentos de onda, dn/dT e polarizabilidade eletrônica ( $\alpha_{O^{2-}}$ ) variando a concentração de Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Amostra	$\lambda$ (nm)					dn/dT ( $10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )	$\alpha_{O^{2-}}$ ( $\text{Å}^3$ )
	486 (F)	546 (e)	589 (D)	656 (C)	900		
0DyBBA	1,6083±0,0007	1,6041±0,0003	1,6008±0,0002	1,5986±0,0005	1,5922±0,0004	1,686 ±0,002	1,4803
0,5DyBBA	1,6105±0,0005	1,6062±0,0004	1,6023±0,0004	1,5999±0,0004	1,5942±0,0003	1,684 ±0,001	1,9606
1,0DyBBA	1,6123±0,0003	1,6088±0,0006	1,6046±0,0007	1,6019±0,0004	1,5958±0,0002	1,688 ±0,001	1,9849
1,5DyBBA	1,6153±0,0002	1,6116±0,0005	1,6081±0,0002	1,6053±0,0005	1,5984±0,0004	1,688 ±0,001	1,9899
2,0DyBBA	1,6183±0,0003	1,6145±0,0003	1,6109±0,0007	1,6082±0,0004	1,6011±0,0003	1,686 ±0,001	1,9930
2,5DyBBA	1,6210±0,0005	1,6171±0,0006	1,6138±0,0003	1,6105±0,0004	1,6040±0,0002	1,686 ±0,002	2,0129

A Figura 4.19(a) mostra as curvas de transmitância, onde é possível verificar as transições eletrônicas na região do UV-Vis (200 - 1000 nm) e as transições vibracionais ocasionadas por grupos hidroxila (OH) na região do infra vermelho (2500 - 4000 nm), Figura 4.19(b).

Medidas de FTIR foram obtidas para as amostras DyBBA e a introdução do dopante não alterou as transições vibracionais presente nas amostras de vidro base mostradas na Figura 4.13 do subtópico 4.1.1 da seção 4.1 deste capítulo. Por este motivo, estes resultados não serão apresentados aqui.

Os espectros de absorbância na região do UV-Vis-NIR das amostras de BBA dopadas com Dy<sup>3+</sup> (aproximadamente 2 mm de espessura) estão representadas pela amostra 2,5DyBBA na Figura 4.20. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente no intervalo de comprimento de onda de 320 - 1000 nm.

Cada espectro de absorbância na região do UV-Vis-NIR consiste em nove bandas de absorção correspondentes às transições  ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{15/2} + {}^6\text{P}_{7/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{11/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{13/2} + {}^4\text{F}_{7/2}$ ,  ${}^4\text{G}_{11/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{15/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{9/2}$ ,  ${}^6\text{F}_{3/2}$ ,  ${}^6\text{F}_{5/2}$ ,  ${}^6\text{F}_{7/2}$ . A identificação das bandas é apresentada tanto na Figura 4.20 por meio dos espectros de absorbância, como na Figura 4.21 através do coeficiente de absorção óptica ( $\alpha$ ). As bandas identificadas são bem visíveis uma vez que a absorção do vidro hospedeiro na região UV não as sobrepõem.

Entre todas as transições de absorção, as transições  ${}^4\text{M}_{15/2} + {}^6\text{P}_{7/2}$  e  ${}^4\text{I}_{13/2} + {}^4\text{F}_{7/2}$  centradas respectivamente em 348 e 386 nm mostraram alta intensidade quando comparadas com outras transições em todas as amostras DyBBA, isso para a região de interesse, que é no ultravioleta (UV). Sendo assim, estes são considerados dois possíveis comprimentos de onda de excitação para gerar espectros de luminescência.

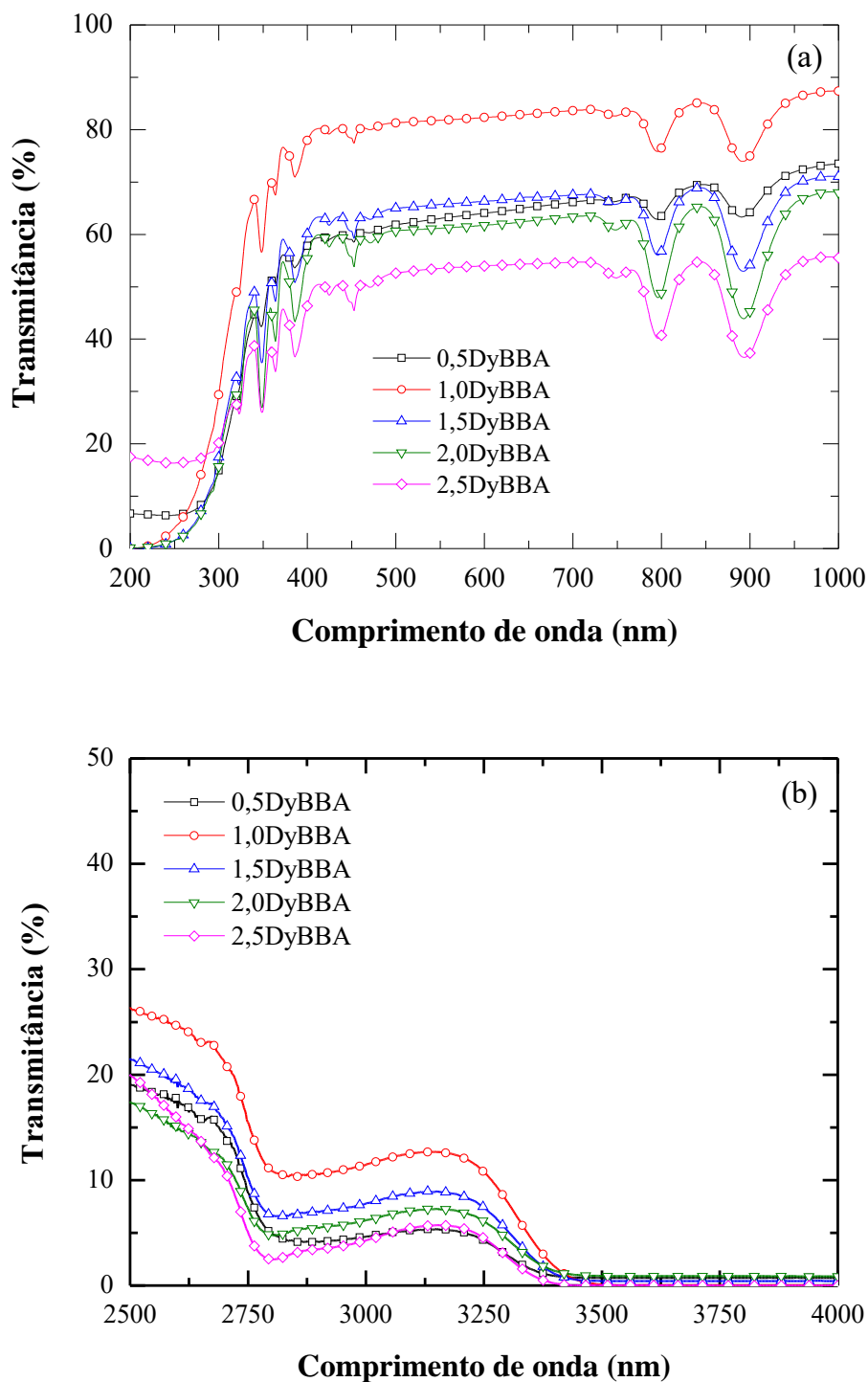


Figura 4.19 – Transmittância de todas as amostras DyBBA em função do comprimento de onda na região do (a) UV-Vis-NIR e (b) IV.

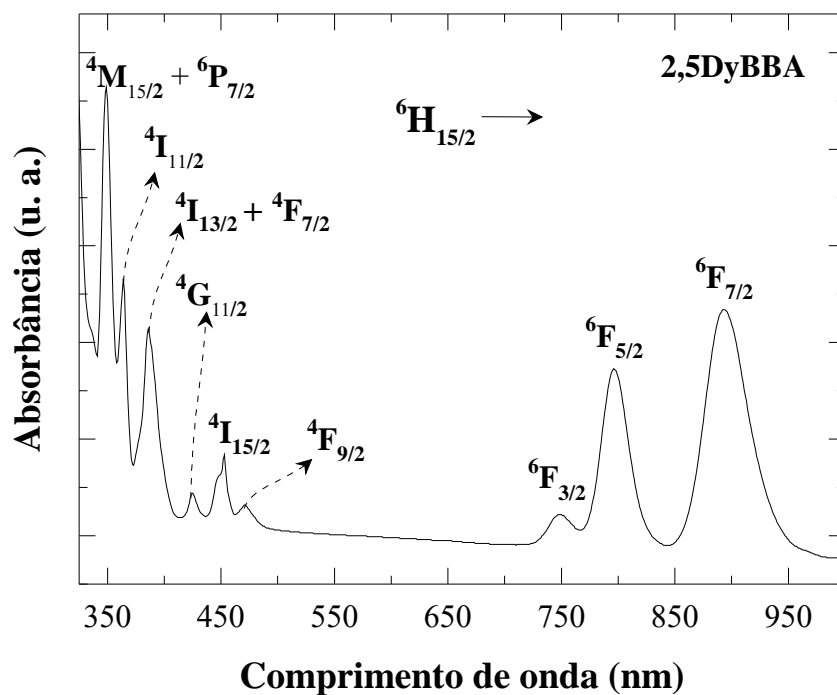


Figura 4.20 – Espectro de absorção no UV-Vis-NIR do vidro dopado com 2,5% molar de Dy<sup>3+</sup>.

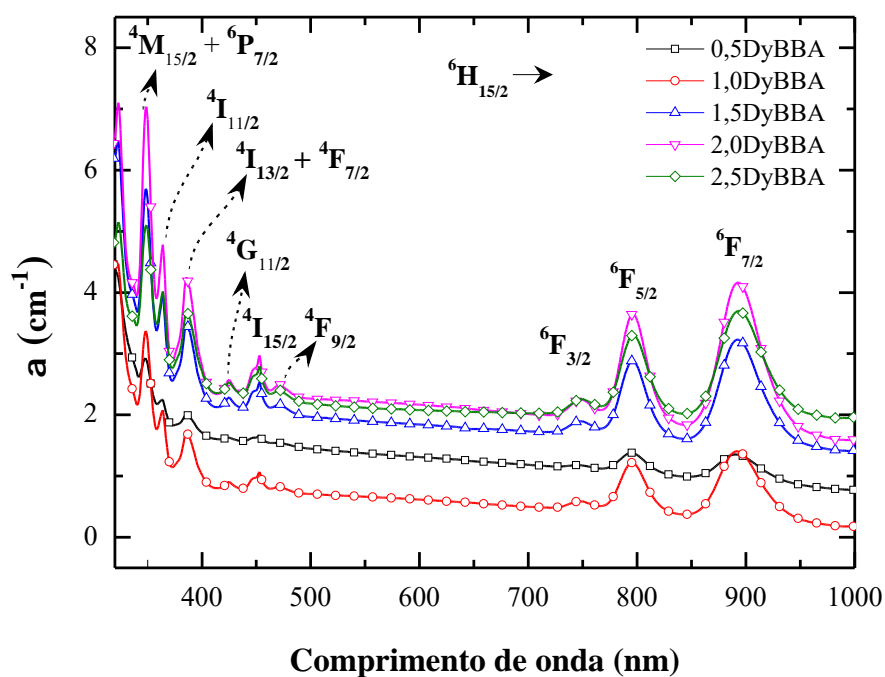


Figura 4.21 – Coeficiente de absorção óptica com as respectivas transições de todas as amostras DyBBA em função do comprimento de onda.

### 4.2.2 Luminescência

Inicialmente, foram obtidos dois espectros de luminescência da amostra 0,5DyBBA, sob excitação em 348 nm e 386 nm, a escolha destes comprimentos de onda para excitação foi feita baseada nos espectros de absorção mostrado nas Figuras 4.20 e 4.21, visto que foram as transições mais intensas na região do UV. Os espectros de emissão sob excitação a 348 e 386 nm são mostrados na Figura 4.22.

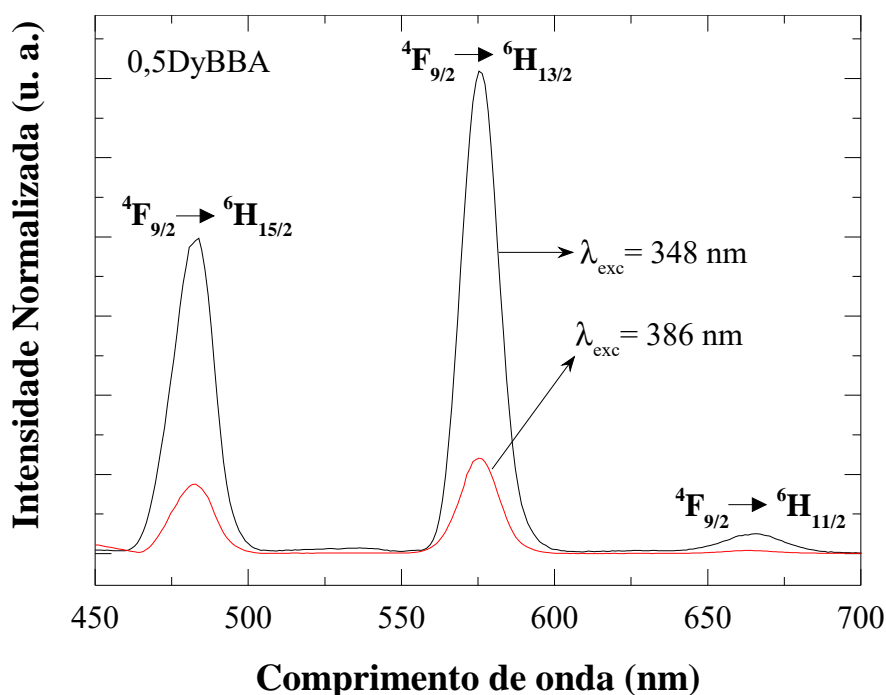


Figura 4.22 – Espectros de fluorescência do vidro 0,5DyBBA sob excitação de comprimentos de onda distintos, 348 e 386 nm.

Entre os dois comprimentos de onda de excitação, o  $\lambda_{exc}$  em 348 nm resultou em transições com maior intensidade e foi usado como comprimento de onda de excitação para obter os espectros de emissão para todos os vidros DyBBA.

A Figura 4.23 mostra os espectros de emissão dos vidros DyBBA dopados com diferentes concentrações de  $Dy^{3+}$  à temperatura ambiente. O espectro de emissão consiste em três picos centrados em torno de 483, 575 e 665 nm, que são atribuídos às transições  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$  (azul),  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  (amarelo) e  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$  (vermelho), respectivamente. Entre as três transições, duas transições, tais como  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$  (azul) e  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  (amarelo) são intensas em comparação com a terceira transição  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$  (vermelho).

As duas transições de emissão típicas de íons  $Dy^{3+}$ ,  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$  (483 nm) na região de cor azul e  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  (575 nm) em regiões amarelas são transições que ocorrem por mecanismos de dipolo magnético (DM) e dipolo elétrico (DE), respectivamente. Geralmente,



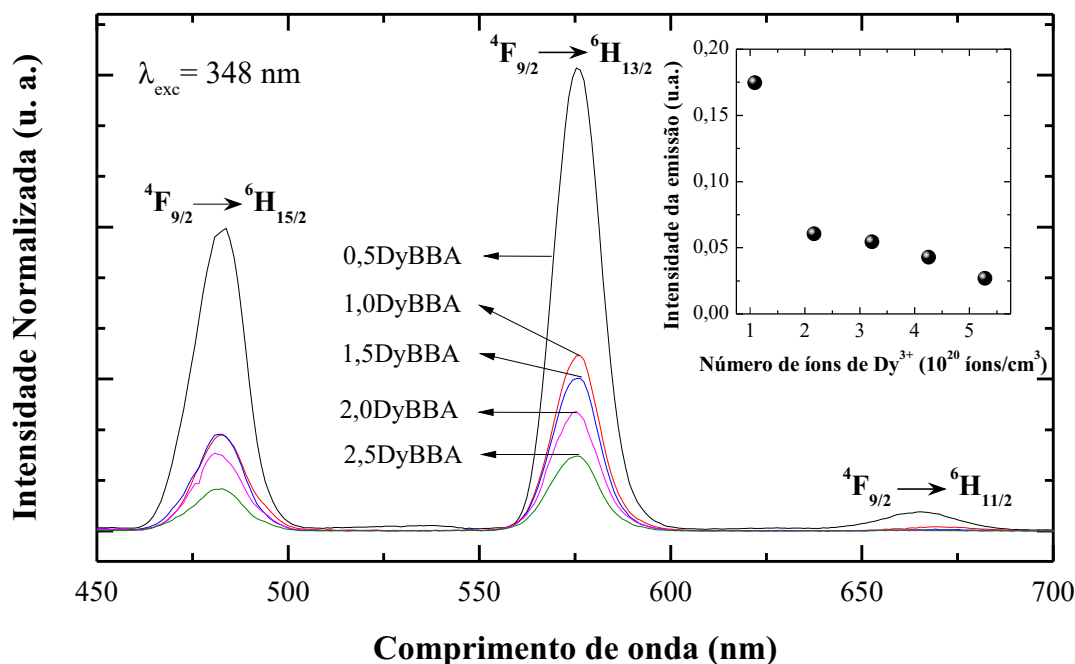


Figura 4.23 – Espectros de fluorescência dos vidros DyBBA variando a concentração de  $\text{Dy}^{3+}$ . A inserção mostra a área integrada das intensidades de todas as emissões em função concentração de  $\text{Dy}^{3+}$ .

a razão de intensidade das transições DE para DM tem sido usada para tirar conclusões sobre a simetria do ambiente local dos íons trivalentes. Quanto maior a intensidade da transição DE, maior a assimetria (DEVLIN et al., 1991).

Nas amostras DyBBA, a transição  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$  (575 nm) que ocorre por mecanismo de DE é a mais intensa e é considerada hipersensível, em geral, a intensidade da transição hipersensível é maior quando comparada às outras transições em qualquer meio hospedeiro e obedecem as regras de seleção  $\Delta J = \pm 2$  e  $\Delta L = \pm 2$  (BABU et al., 2011; HU et al., 2014; SHANMUGAVELU; KUMAR, 2014). Para os vidros DyBBA pode-se verificar que a intensidade da banda de emissão em torno de 575 nm aumenta mais rapidamente em comparação com as demais. Tal fenômeno indica baixa simetria da matriz hospedeira em torno dos íons de  $\text{Dy}^{3+}$  (DEVLIN et al., 1991; TANABE et al., 1992). Outros trabalhos apresentam vidros dopados com disprósio em que a transição mais intensa foi  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$  (azul), Figura 4.24, (RAO et al., 2015).

Foi possível observar também que a intensidade das bandas de emissão diminuiu com o aumento da concentração de íons  $\text{Dy}^{3+}$  de 0,5% molar para 2,5% molar. Essa queda pode ter sido ocasionado pela supressão de luminescência (*quenching*). Na inserção da Figura 4.23 observa-se que a área integrada da intensidade diminuiu significativamente enquanto a concentração de  $\text{Dy}^{3+}$  aumenta de 0,5 para 2,5% molar que indica a diminuição da fluorescência para concentrações acima de 0,5% molar de Dy nos vidros aluminoborato

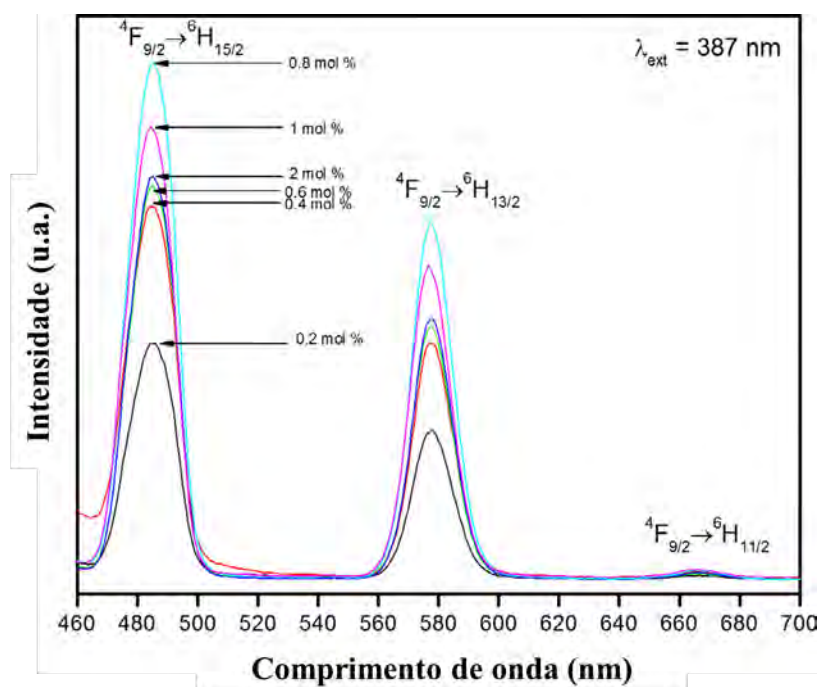


Figura 4.24 – Emissão predominante de DM em vidros da composição  $(50 - x)\text{B}_2\text{O}_3\text{-}20\text{PbO-}15\text{MgF}_2\text{-}15\text{NaCl-xDy}_2\text{O}_3$  ( $x = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0$  e  $2,0$  mol%) (RAO et al., 2015).

de bário.

Na Figura 4.25 as transições características do disprósio estão representadas em um diagrama de níveis de energia simplificado. No caso do íon  $\text{Dy}^{3+}$ , a transferência de energia não-radiativa através de canais de relaxamento multi-fônon é insignificante devido ao grande intervalo de energia entre o estado excitado inferior  ${}^4\text{F}_{9/2}$  e o estado fundamental mais alto  ${}^4\text{F}_{3/2}$ .

Ressaltando que os espectros de luminescência estão em bom acordo com outros trabalhos reportados na literatura (SHANMUGAVELU; KUMAR, 2014; MHAREB et al., 2016; RAO; SHANMUGAVELU; KUMAR, 2017) bem como a cor gerada pela mistura das principais emissões amarelo e azul que será discutida a seguir.

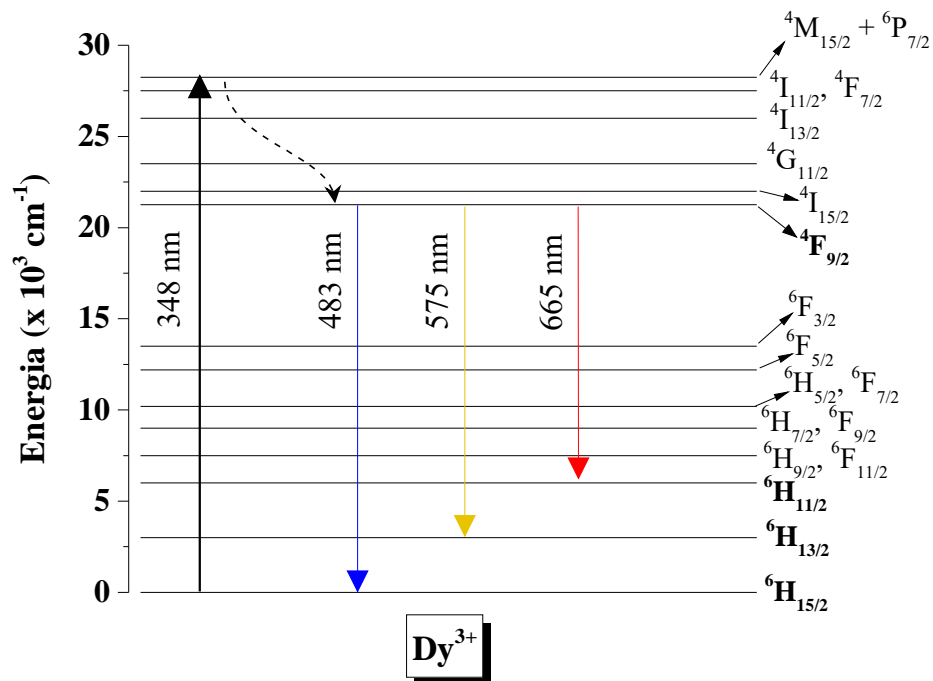


Figura 4.25 – Diagrama de níveis de energia simplificado de íons de  $\text{Dy}^{3+}$  na matriz de vidro BBA.

### 4.2.3 Diagrama de cromaticidade CIE

A cor aparente da fluorescência dos vidros DyBBA foi caracterizada pelas coordenadas CIE usando um diagrama de cromaticidade, em que as coordenadas  $x$  e  $y$  foram calculadas usando dados das curvas dos espectros de emissão da luminescência, e foram posicionadas no diagrama de cromaticidade CIE2015 que está apresentado na Figura 4.26, na qual podemos ver claramente que o conjunto de amostras se encontra na região de cor branca, como mostrado na Figura 4.26(a), onde é possível visualizar uma comparação entre o branco considerado puro ( $x=0,3333$  e  $y=0,3333$ ) e as amostras DyBBA variando a concentração de dopante. Os valores das coordenadas  $xy$ , bem como a temperatura de cor correlacionada (CCT) estão na Tabela 4.7.

O diagrama ampliado para melhor visualização da distribuição de cor, é apresentado na Figura 4.26(b), onde foi possível observar, com a diminuição da concentração de  $\text{Dy}^{3+}$ , o deslocamento da luminescência para a região mais próximo do branco. Esta mudança de tonalidade na região de luz branca pode ser atribuída às variações da razão entre a emissão amarela (575 nm) e a emissão no azul (483 nm), do inglês temos *Yellow/Blue* (Y/B), que ficou em torno de 1,69 e 1,38 para todos os vidros DyBBA. Os valores elevados de Y/B indicam alto grau de covalência entre íons  $\text{Dy}^{3+}$  e íons oxigênio (PISARSKA, 2009).

Como vimos, a transição  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$  (575 nm) é hipersensível e em comparação com a transição menos sensível  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$  (483 nm) de  $\text{Dy}^{3+}$  sua intensidade luminescente

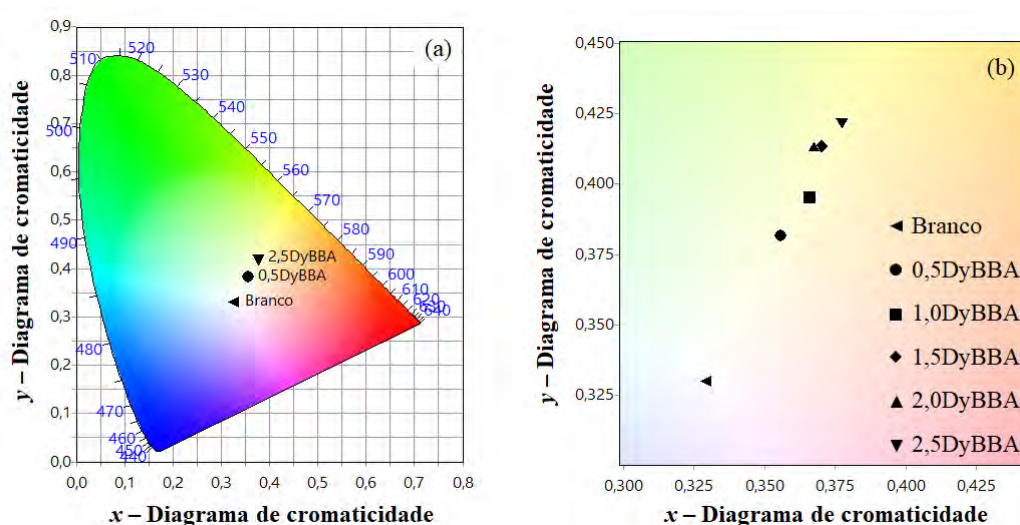


Figura 4.26 – (a) Diagrama de cromaticidade CIE2015, com as respectivas coordenadas para os vidros xDyBBA excitados em 348 nm; (b) Imagem ampliada para melhor visualização do conjunto de amostras variando a concentração de Dy<sup>3+</sup>.

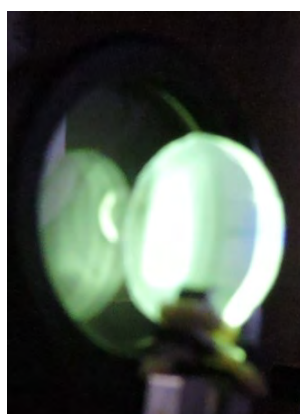


Figura 4.27 – Cor da luz emitida pela amostra 0,5DyBBA sob excitação em 348 nm vista a olho nu.

Tabela 4.7 – Coordenadas xy do diagrama de cromaticidade CIE, temperatura de cor correlacionada (CCT) e razão Y/B (575/483) das amostras DyBBA.

Amostras	CIE2015		Razão Y/B
	Coord. (x;y)	CCT (°C)	
0,5DyBBA	(0,3557; 0,3817)	4576	1,39
1,0DyBBA	(0,3662; 0,3952)	4336	1,69
1,5DyBBA	(0,3703; 0,4133)	4324	1,50
2,0DyBBA	(0,3676; 0,4128)	4393	1,48
2,5DyBBA	(0,3773; 0,4224)	4197	1,67

depende fortemente da matriz hospedeira (TANABE et al., 1992), isso resulta em diferentes tons de amarelo a azul e, conseqüentemente, diferentes razões de intensidade de luminescência (Y/B) (PISARSKA, 2009).

Dessa forma, é possível combinar concentrações adequadas do dopante na matriz do vidro BBA de modo que podemos designar este sistema vítreo BBA:Dy<sup>3+</sup> como possível candidato para a produção de luz branca artificial, visto que suas coordenadas de cromaticidade estão bem próximas das coordenadas de cromaticidade para a luz branca considerada pura, e neste caso, a amostra que mais se aproximou dos parâmetros CIE da luz branca pura foi a amostra 0,5DyBBA, esta apresentou coordenadas x=0,3557 e y=0,3817, com temperatura de cor correlacionada de 4576 °C.

#### 4.2.4 Tempo de vida da fluorescência

Os tempos de vida medidos experimentalmente ( $\tau_{exp}$ ) foram realizados para todas as amostras de vidros dopadas e codopadas com Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> investigadas nessa tese. A partir da análise da curva de decaimento. Os perfis de decaimento de fluorescência do nível <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> das amostras DyBBA foram realizados sob excitação em 348 nm e monitorando as emissões em 483 nm e 575 nm, como mostra a Figura 4.28. As curvas obtidas são de caráter exponencial único e a partir delas foi feito o ajuste tórico para obter o tempo de vida para cada amostra que, por sua vez, está apresentado na Tabela 4.8 e Figura 4.29. Na Tabela 4.8 também são apresentados outros resultados de trabalhos da literatura.

Tabela 4.8 – Tempo de vida medido experimentalmente ( $\tau_{exp}$ ) sob  $\lambda_{exc}=348$  monitorando emissões em 483 e 575 nm deste trabalho em comparação aos tempos de vida de vidros com outras composições dopados com Dy<sup>3+</sup>.

Concentração Dy (%mol)	$\tau_{exp}$ ( $\mu$ s) Neste trabalho		$\tau_{exp}$ ( $\mu$ s) Literatura	
	$\lambda_{em}=483$ nm	$\lambda_{em}=575$ nm	$\lambda_{em}=479$ nm (PISARSKA, 2009)	$\lambda_{em}=573$ nm (KUMAR et al., 2010)
0,5	665 ± 1,3	640,7 ± 0,3	470	669
1,0	529 ± 1,3	500,5 ± 0,1	470	604
1,5	419 ± 1,0	399,8 ± 0,1	390	-
2,0	366,6 ± 0,7	349,9 ± 0,1	360	518
2,5	345,4 ± 0,5	307,81 ± 0,09	-	-

Nota-se que os valores do tempo de vida diminuem com o aumento de Dy<sup>3+</sup>, essa queda é observada tanto para a emissão em 483 nm como para a emissão em 575 nm, sendo que para a primeira emissão, o tempo de vida cai de 665 ± 1,3 para 345,4 ± 0,5  $\mu$ s com o aumento do íon disprósio de 0,5% para 2,5% molar, respectivamente. Na emissão em 575 nm, o tempo de vida cai de 640,7 ± 0,3 para 307,81 ± 0,09  $\mu$ s, na mesma proporção.

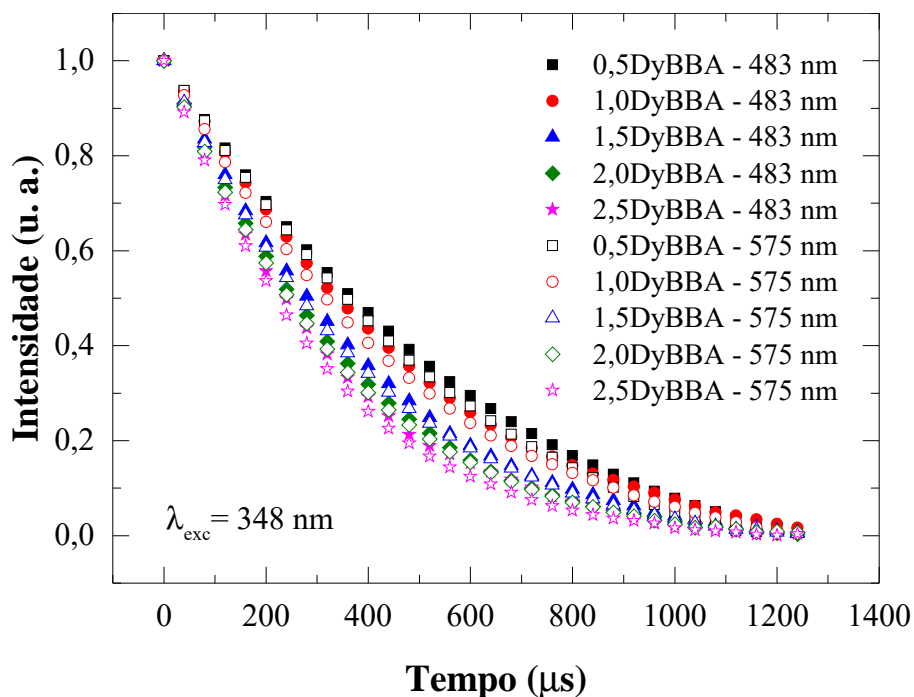


Figura 4.28 – Perfis de tempo de decaimento para emissões em 483 nm e 575 nm do disprósio na matriz vítrea BBA excitado a 348 nm.

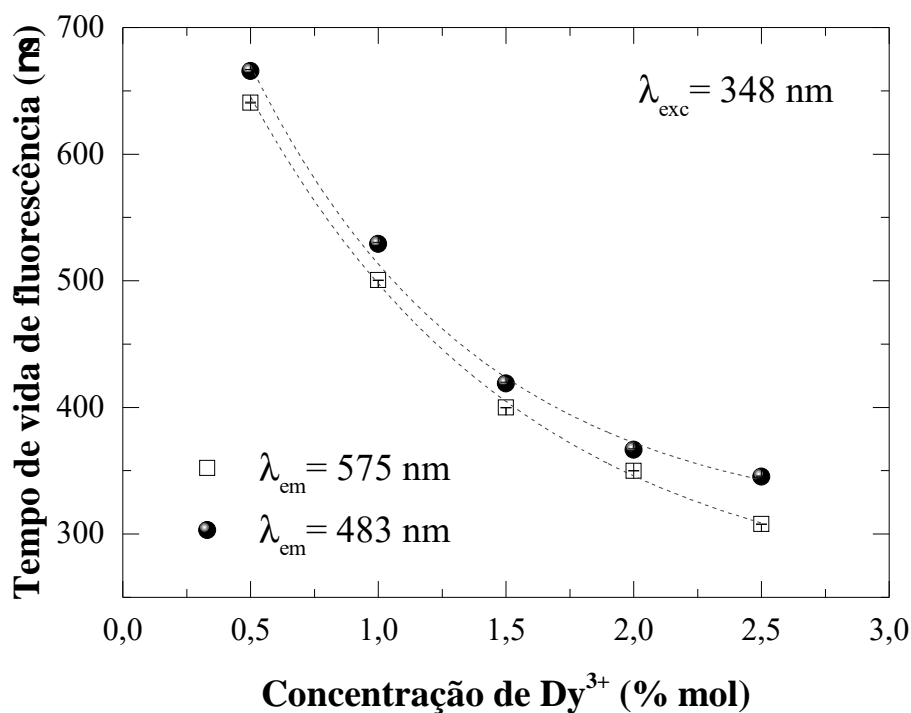


Figura 4.29 – Tempo de vida de fluorescência para as amostra DyBBA variando a concentração de  $\text{Dy}^{3+}$ .

Este comportamento também foi notado por Kumar (KUMAR et al., 2010) em vidros fluoroboratos e por Pisarska (PISARSKA, 2009) em vidros boratos, ambos dopados com  $Dy^{3+}$ , as medidas de tempo de vida destes vidros são comparados na Tabela 4.8. Podemos notar que os tempos de vida das amostras DyBBA são um pouco menores quando comparados aos tempo de vida do vidro fluoroborato, já quando comparada com o vidro borato de Pisarska os tempos de vida são maiores, isto está relacionado a matriz hospedeira, uma vez que os vidros boratos apresentam energia de fônon alta quando comparados com vidros fluoroboratos. Mas em ambos os trabalhos, o tempo de vida cai com o aumento da concentração de  $Dy^{3+}$ .

A diminuição do tempo de vida experimental com o aumento de íons  $Dy^{3+}$ , por sua vez, está relacionado com a supressão de luminescência (*quenching*) devido as tranferências de energia não radiativas, como observado, com o aumento da concentração de  $Dy^{3+}$  na matriz hospedeira, houve supressão da luminescência o que leva a tempo de vida menores, como visto na Figura 4.28. Segundo Rao, em vidros boratos dopados com  $Dy^{3+}$  a extinção de luminescência ocorre pela tranferência de energia ressonante do estado excitado  ${}^4F_{9/2}$  para os íons  $Dy^{3+}$  próximos do estado fundamental em  ${}^6H_{15/2}$  (RAO et al., 2015).

Uma vez que o tempo de vida experimental está relacionado com as taxas de relaxamento radiativo e não radiativo, a diminuição do tempo de vida experimental sugere maior taxa de relaxamento não radiativo. Podemos dizer que com o aumento da concentração de  $Dy^{3+}$  nos vidros DyBBA, houve um aumento nas taxas de relaxamento não radiativo. Como visto, para o  $Dy^{3+}$  as tranferências de energia por multi-fônos são insignificantes uma vez que a distância entre o estado excitado e o estado fundamental mais próximo estão distantes, nos resta duas possíveis rotas para tranferência de energia não radiativas que são a tranferência de energia ressonante e a tranferência de energia por relaxação cruzada.

A Figura 4.30 mostra o diagrama de nível de energia juntamente com as rotas de transição radiativas, e as possíveis rotas de transição de relaxação cruzada e de energia ressonante em vidros DyBBA. Assim como Rao (RAO et al., 2015), Kumar (KUMAR et al., 2010) também mostra tranferência de energia ressonante.

Para os vidros DyBBA, a tranferência de energia ressonante fica clara ao sobrepor os espectros de emissão e absorção, visto que essa é uma condição necessária para que haja tranferência de energia ressonante (BLASSE; GRABMAIER, 1994), onde pode-se verificar a interseção da banda de absorção e emissão em torno de 470 e 483 nm, mostrado na Figura 4.31.

As rotas de relaxação cruzada contribuem com parte das taxas de transições não radiativas e podem ser atribuídos as transições  $({}^4F_{9/2}; {}^6H_{15/2}) \rightarrow ({}^6F_{11/2} + {}^6H_{9/2}; {}^6F_{3/2})$  e  $({}^4F_{9/2}; {}^6H_{15/2}) \rightarrow ({}^6F_{3/2}; {}^6F_{11/2} + {}^6H_{9/2})$ . Os íons  $Dy^{3+}$  após atingir os estados intermediários  ${}^6F_{3/2}$  e  ${}^6F_{11/2} + {}^6H_{9/2}$  através do relaxamento cruzado desexcitam ao estado fundamental ( ${}^6H_{15/2}$ ) dissipando a energia não irradiada no hospedeiro na forma de fonons. Além dos canais de relaxamento cruzado, o canal de tranferência de energia ressonante entre os

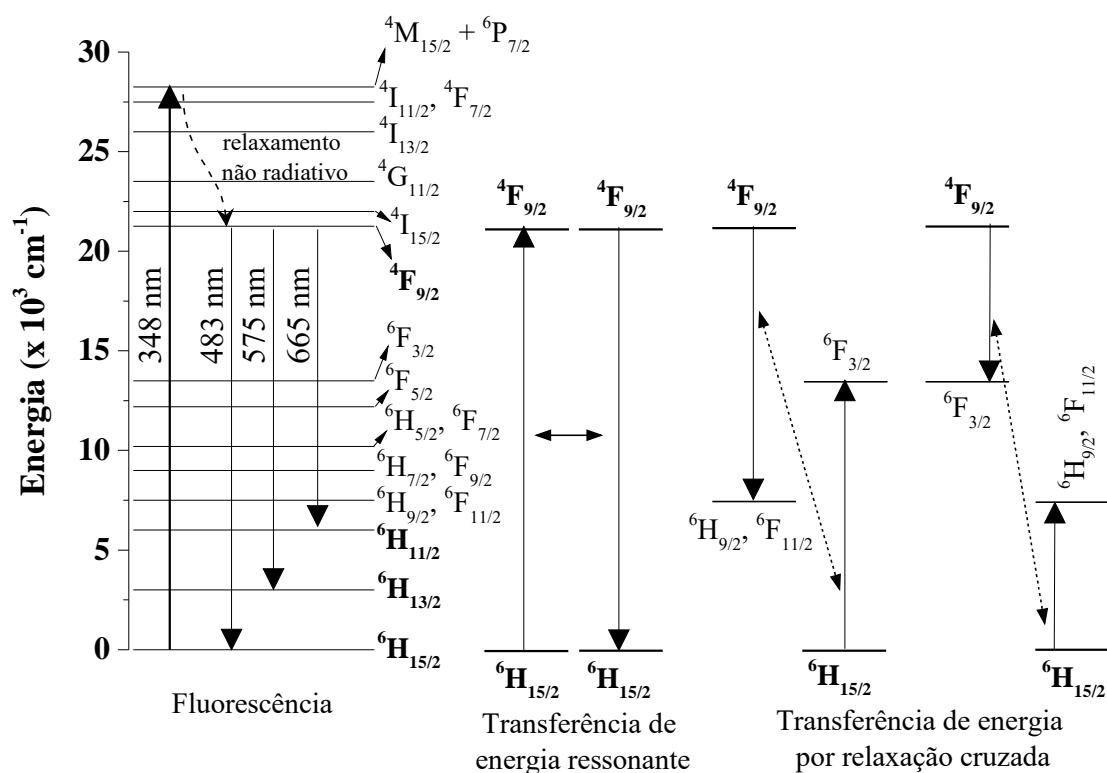


Figura 4.30 – Diagrama de nível de energia e possíveis rotas de transferência de energia não radiativa para as amostras DyBBA. Adaptado (KUMAR et al., 2010).

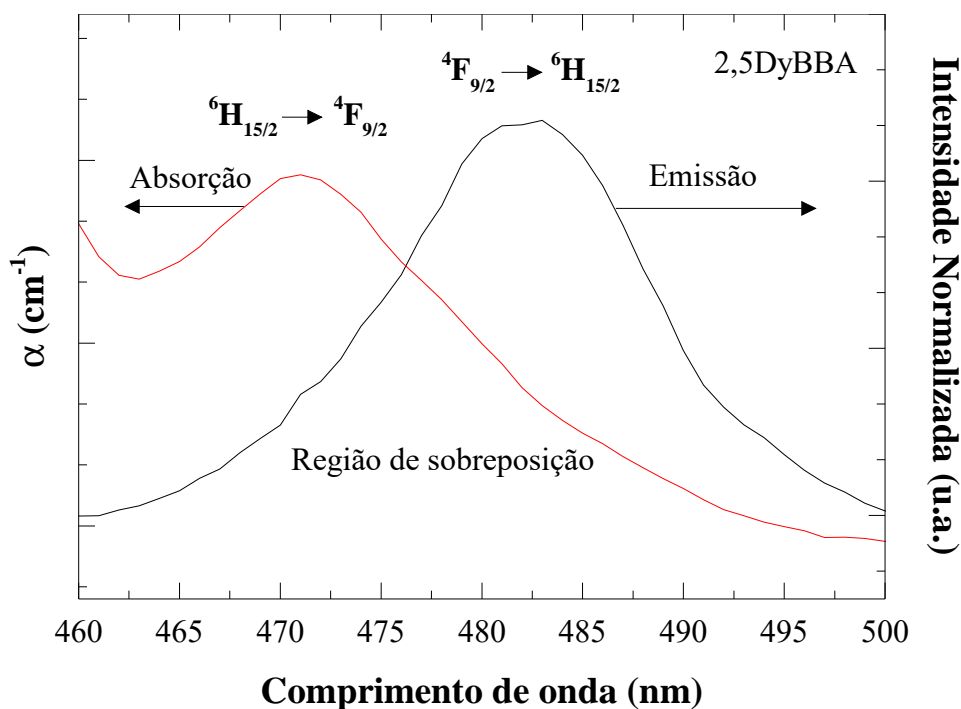


Figura 4.31 – Interseção entre os espectros de absorção e emissão na região de 460 a 500 nm da amostra 2,5DyBBA.



níveis  $^4F_{9/2}$  e  $^6H_{15/2}$  também causa o relaxamento não radiativo. Estas possíveis rotas são mostrados na Figura 4.30 e 4.31.

### 4.3 Vidro BBA:Tm<sup>3+</sup>

Nesta seção serão apresentados os resultados referentes as amostras BBA dopadas com diferentes concentrações de Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (xTmBBA), com o objetivo de verificar a influência de íons de Tm<sup>3+</sup> na matriz hospedeira. Principalmente, no que diz respeito a cor da emissão da luminescência, uma vez que íons de Tm<sup>3+</sup> possuem forte emissão na região de cor azul, o que pode agregar na proporção de emissão azul e amarela de íons de Dy<sup>3+</sup>.

#### 4.3.1 Propriedades estruturais e ópticas

As amostras TmBBA são vítreas de acordo os difratogramas de raios X mostrados na Figura 4.32. As amostras também foram caracterizadas para obter propriedades físicas, como por exemplo densidade ( $\rho$ ), Volume molar ( $V_M$ ) e número de íons de Tm<sup>3+</sup> por cm<sup>3</sup>, estas propriedades são apresentadas na Tabela 4.5 e Figura 4.33.

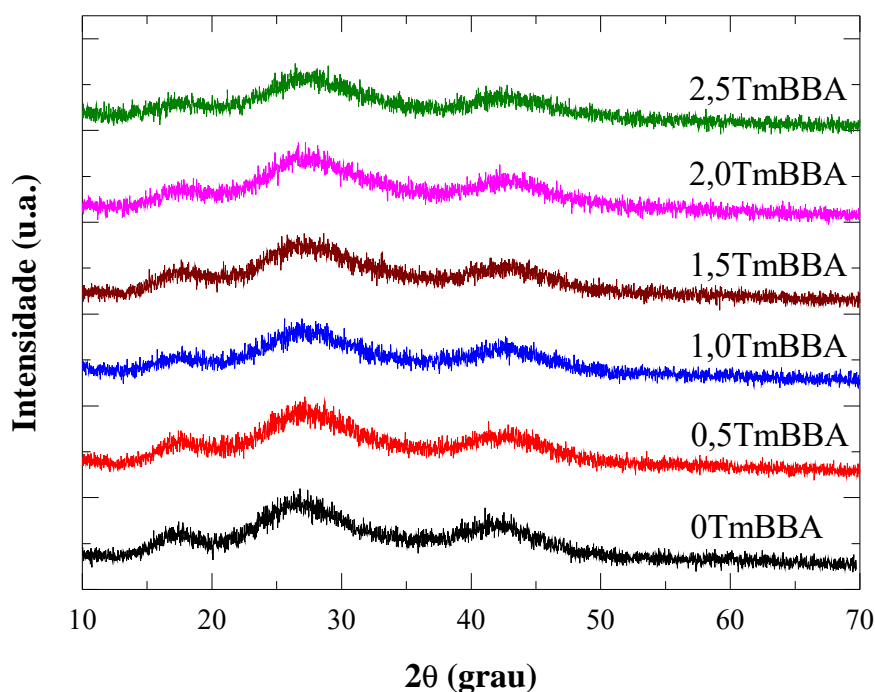


Figura 4.32 – Difratogramas de raios X em função da variação da concentração de túlio.

Verificou-se que os valores de densidade dos vidros preparados aumentaram com a adição de Tm<sup>3+</sup>, como mostrado na Figura 4.33. Isto pode estar relacionado ao alto peso molecular de Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (385,857 g/mol) em comparação com os compostos que foram

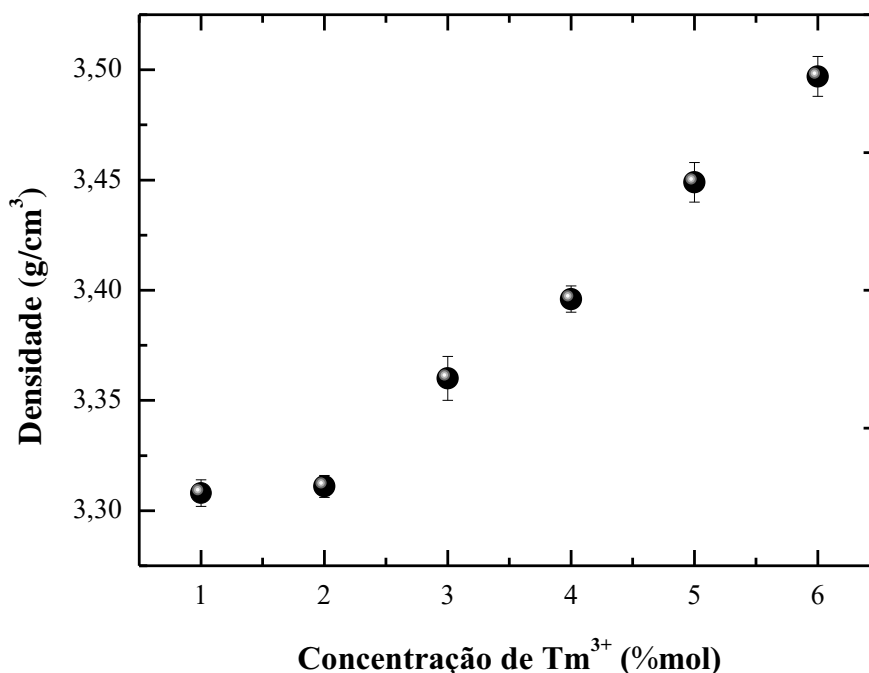


Figura 4.33 – Densidade das amostras BBA dopadas com diferentes concentrações de Tm<sup>3+</sup>.

substituídos pelo óxido de túlio, no caso o óxido de bário (153,33 g/mol) e óxido de boro (69,6182 g/mol).

Como um composto mais pesado substitui compostos mais leves, a massa molecular total da amostra será maior e, conseqüentemente, maior a densidade que variou de 3,308 ± 0,006 (0TmBBA) para 3,497 ± 0,009 g/cm<sup>3</sup> (2,5TmBBA), pois a densidade é diretamente proporcional à massa. Além disso, os íons Tm<sup>3+</sup> podem preencher os espaços intersticiais na rede de vidro e, assim, produzir um vidro compacto.

Uma vez adicionado íons de Tm<sup>3+</sup>, a densidade e o número de íons Tm<sup>3+</sup> por cm<sup>3</sup> aumentou de forma linear ao aumento da concentração do dopante, no entanto a variação da concentração do dopante não alterou de forma significativa os valores de volume molar e volume molar de oxigênios. Houve um aumento no volume molar da amostra base (0TmBBA) para as amostras dopadas com íons Tm<sup>3+</sup>, causado pela substituição de íons de boro por íons de túlio, este possui raio atômico maior (1,75 Å) quando comparado ao raio atômico do boro (0,90 Å).

No entanto, o aumento na concentração de íons de Tm<sup>3+</sup> não causou variações significativas para os valores de volume molar e para os valores de volume molar de oxigênios, como apresentado nos dados da Tabela 4.9. O que pode estar associado a pequena variação da concentração de terra rara na matriz do vidro, indicando que os íons de Tm<sup>3+</sup> entram na matriz hospedeira ocupando os espaços vazios (VOLF, 1988).

Para as propriedades ópticas, na Figura 4.34 são apresentados os espectros de

Tabela 4.9 – Valores da densidade ( $\rho$ ), e volume molar ( $V_M$ ), concentração de íons de  $Tm^{3+}$  por  $cm^3$  (N) e volume molar de oxigênios ( $V_{1,g}$ ) dos vidros TmBBA variando as concentrações de  $Tm^{3+}$ .

Amostra	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$V_M$ (cm <sup>3</sup> /mol)	N (10 <sup>20</sup> íons/cm <sup>3</sup> )	$V_{1,g}$ (cm <sup>3</sup> /mol de O <sup>2-</sup> )
0TmBBA	3,308 ±0,006	29,51	0	12,2958
0,5TmBBA	3,311 ±0,005	29,91	1,093	12,4366
1,0TmBBA	3,36 ±0,01	29,86	2,1696	12,3900
1,5TmBBA	3,396 ±0,006	29,96	3,2305	12,4058
2,0TmBBA	3,449 ±0,009	29,90	4,2764	12,3554
2,5TmBBA	3,497 ±0,009	29,88	5,3078	12,3216

transmitância das amostras de vidro TmBBA com aproximadamente 2 mm de espessura no intervalo de 200 - 1000 nm, onde é possível verificar as transições dos íons de  $Tm^{3+}$  na região do UV-Vis-NIR. Estas transições estão identificadas no espectro de absorbância da amostra 2,5TmBBA da Figura 4.35.

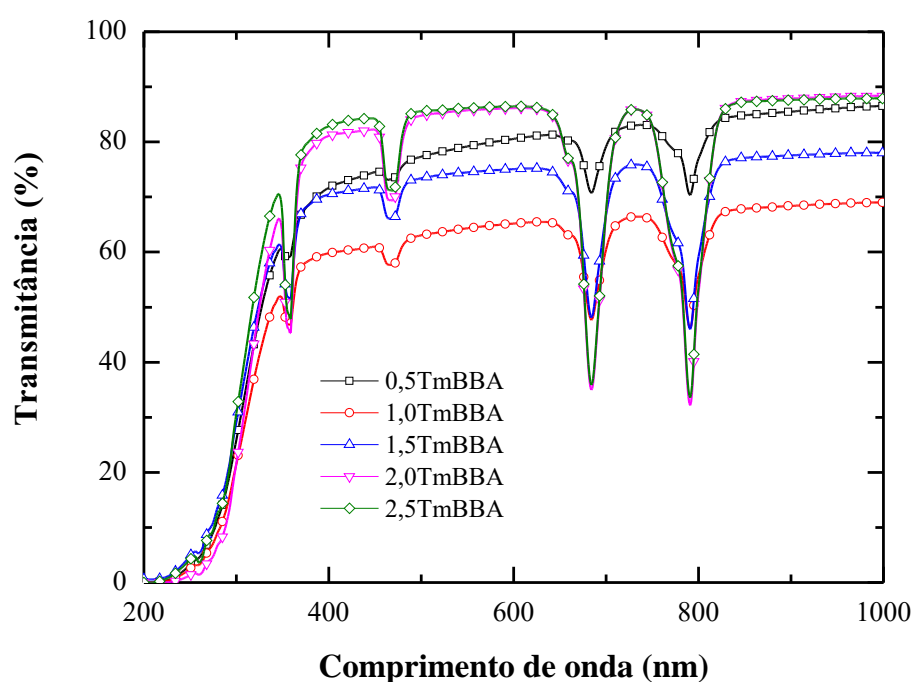


Figura 4.34 – Transmitância das amostras TmBBA em função do comprimento de onda.

As demais amostras dopadas com diferentes concentrações de túlio tiveram resultados similares ao espectro de absorbância do vidro BBA com 2,5% mol de  $Tm_2O_3$ , Figura 4.35. Entre 300 e 1000 nm foram observados quatro bandas de absorção que correspondem

as transições a partir do estado fundamental  $^3H_6$  para os diferentes níveis mais energéticos  $^1D_2$  (356 nm),  $^1G_4$  (468 nm),  $^3F_2$  (660 nm),  $^3F_3$  (683 nm) e  $^3H_4$  (791 nm).

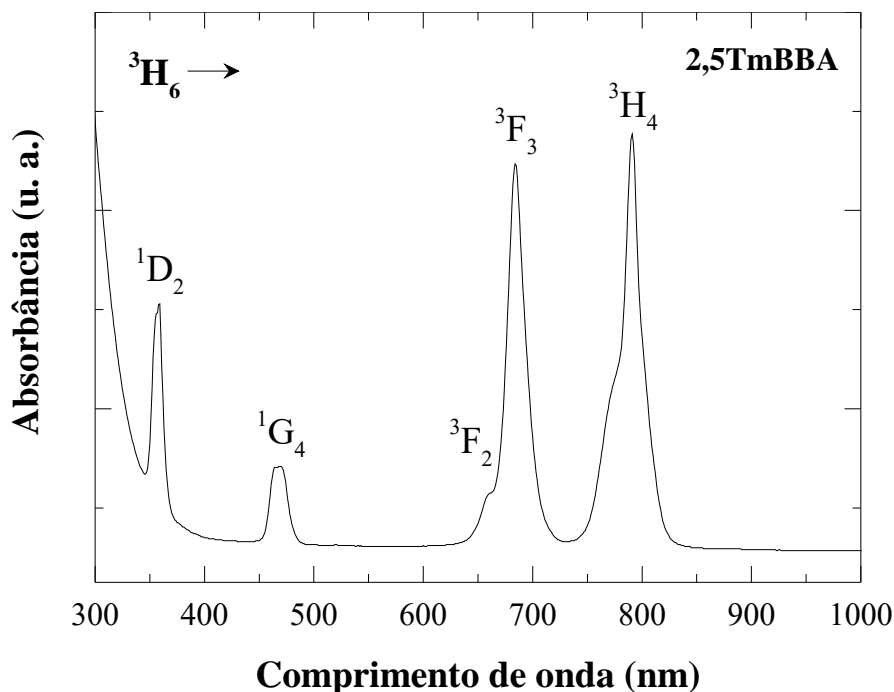


Figura 4.35 – Espectro de absorção no UV-VIS do vidro dopado com 2,5% mol de Tm<sup>3+</sup>.

A identificação das bandas de absorção foi confirmada nos espectros de coeficiente de absorção óptica de todas as amostras de vidro TmBBA, mostrados na Figura 4.36. Importante ressaltar que medidas de absorbância no infravermelho também foram realizadas e assim como as amostras dopadas com íons de Dy<sup>3+</sup>, apresentaram as mesmas transições vibracionais que as amostras base.

Entre todas as transições de absorção das amostras TmBBA, a transição  $^3H_6 \rightarrow ^1D_2$  centrada em 356 nm mostrou alta intensidade, sendo assim, este comprimento de onda será usado como comprimento de onda de excitação para gerar os espectros de luminescência.

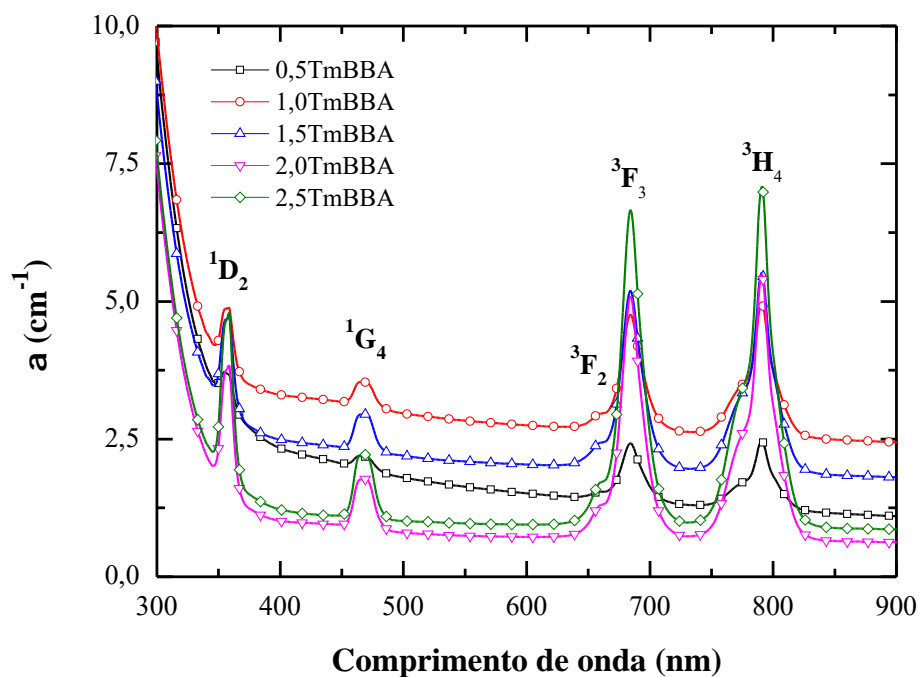


Figura 4.36 – Coeficiente de absorção óptica com as respectivas transições das amostras de vidro TmBBA em função do comprimento de onda.

### 4.3.2 Luminescência

Os espectros de emissão das amostras TmBBA foram obtidos no intervalo entre 400 a 700 nm. A Figura 4.37 mostra os espectros de emissão após excitação em 356 nm, em que a emissão mais intensa está centrada em 454 nm correspondente à transição  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$ . Os espectros de emissão apresentaram também uma fraca emissão situada em 480 nm devido a transição de  ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ . Ambas as transições são características do elemento terra rara túlio e estão representadas em um diagrama de níveis de energia simplificado na Figura 4.38.

Foi possível observar também que a intensidade das bandas de emissão diminuiu com o aumento da concentração de íons  $Tm^{3+}$  de 0,5% molar para 2,5% molar, que pode ter sido ocasionado pela supressão de luminescência (*quenching*) uma vez que a área integrada das intensidades de emissão diminuiu conforme foi acrescentado íons de  $Tm^{3+}$ , como visto na inserção da Figura 4.37.

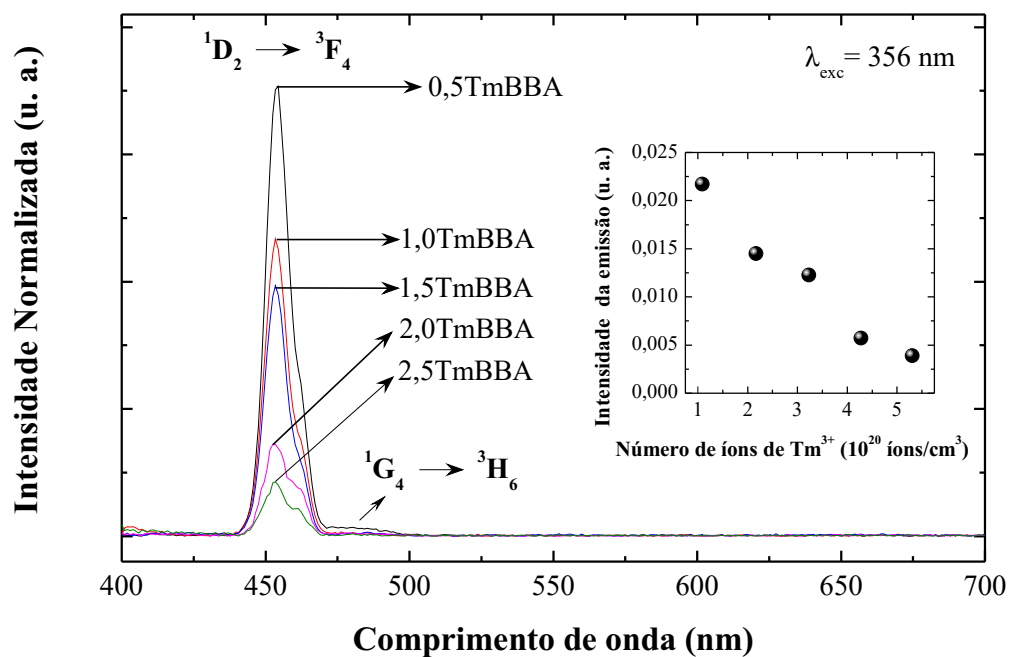


Figura 4.37 – Espectros de fluorescência dos vidros TmBBA variando a concentração de Tm<sup>3+</sup>. A inserção mostra a área integrada das intensidades de emissão em função do número de íons por cm<sup>3</sup> do Tm<sup>3+</sup>.

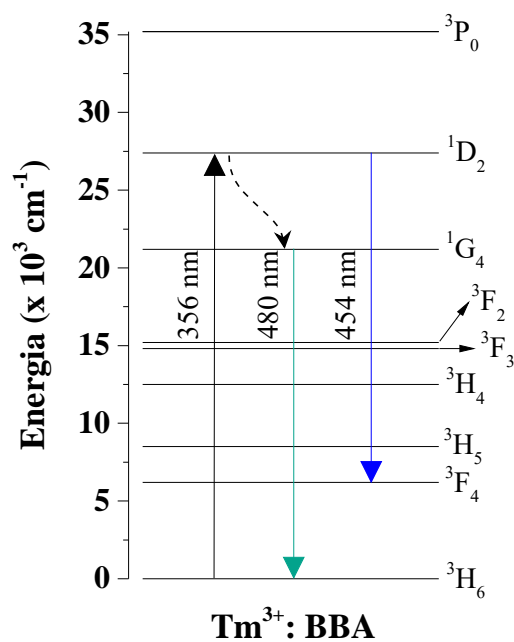


Figura 4.38 – Diagrama de níveis de energia simplificado de íons de Tm<sup>3+</sup> na matriz de vidro BBA.

### 4.3.3 Diagrama de cromaticidade CIE

Na Figura 4.39 são mostrados os diagramas de cromaticidade com as coordenadas xy obtidas por meio de espectros de emissão. Foi possível observar que a emissão mais intensa na região de cor azul devido a transição  $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$  atribuiu coordenadas de cromaticidade apresentadas na Figura 4.39 e Tabela 4.10. A Figura 4.40 apresenta um foto tirada durante a medida de luminescência da amostra 0,5TmBBA sob excitação em 356 nm.

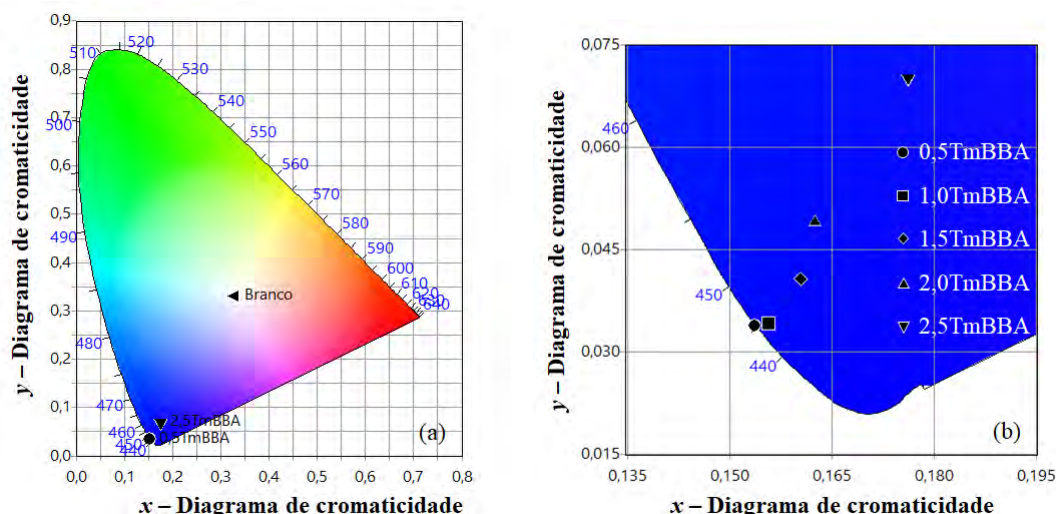


Figura 4.39 – (a) Diagrama de cromaticidade CIE2015, com as respectivas coordenadas para os vidros xTmBBA excitados em 356 nm; (b) Imagem ampliada para melhor visualização do conjunto de amostras variando a concentração de  $Tm^{3+}$ .

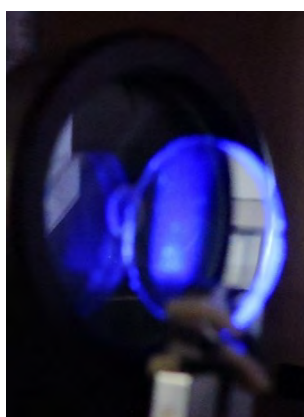


Figura 4.40 – Cor da luz emitida pela amostra 0,5TmBBA sob excitação em 356 nm durante a medida de luminescência.

No diagrama de cromaticidade ampliado, Figura 4.39(b), é possível observar que todas as amostras ficaram na borda da região azul e que maiores concentrações de  $Tm^{3+}$  causam o deslocamento da luminescência para a região de cor azul mais intenso.

Tabela 4.10 – Coordenada xy do diagrama de cromaticidade CIE dos espectros de emissão das amostras TmBBA.

Amostras	CIE2015	
	Coord. (x;y)	CCT (°C)
0,5TmBBA	(0,1536; 0,0338)	N/A
1,0TmBBA	(0,1557; 0,0342)	N/A
1,5TmBBA	(0,1604; 0,0407)	N/A
2,0TmBBA	(0,1625; 0,0491)	N/A
2,5TmBBA	(0,1761; 0,0703)	N/A

#### 4.4 Vidro BBA:Tm<sup>3+</sup>/Dy<sup>3+</sup>

Uma vez confirmada a emissão na região de cor azul de íons de Tm<sup>3+</sup> na matriz BBA, estes foram codopados juntamente com íons de Dy<sup>3+</sup> para avaliar as proporções da emissão de cor azul (provenientes do disprósio e túlio) e amarelo (proveniente do disprósio) na tentativa de obter emissão de luz mais próxima do branco puro. Nesta seção, serão discutidos os resultados das amostras codopadas Tm<sup>3+</sup>/Dy<sup>3+</sup> (TmDyBBA) levando em consideração a emissão de luz branca por meio de espectros de luminescência, diagrama de cromaticidade e tempo de vida da fluorescência.

##### 4.4.1 Absorção e transmitância óptica

Na Figura 4.41 são mostrados os espectros de transmitância das amostras codopadas Tm<sup>3+</sup>/Dy<sup>3+</sup>, variando a concentração de túlio. As medidas foram realizadas na região do UV-Vis-NIR, de 200 a 1000 nm nas amostras com espessuras de aproximadamente 2 mm.

Os espectros de absorbância de amostras de vidros codopados com Tm<sup>3+</sup>/Dy<sup>3+</sup> estão representados na Figura 4.42 para a amostra 1,0TmDyBBA. As curvas de absorbância foram obtidas na região do UV-Vis-NIR. Importante ressaltar que a variação da concentração do dopante se restringiu apenas ao túlio, enquanto que o valor da concentração de dopante para o Dy<sup>3+</sup> ficou fixo em 0,5% molar. Por isso, os valores numéricos presentes nos acrônimos das amostras TmDyBBA se referem as concentrações apenas dos íons de Tm<sup>3+</sup>.

Todas as bandas de absorção do vidro codopado estão representadas na Figura 4.42 e foram confirmadas por meio do coeficiente de absorção óptica, mostrado na Figura 4.43 para todas as amostras de vidro TmDyBBA.

As transições características de cada dopante de forma individual estão presentes nas amostras codopadas, como visto na Figura 4.42. Além disso a banda de absorção centrada em 354 nm poderia ser atribuída à sobreposição de três transições, sendo elas: Tm<sup>3+</sup>: <sup>3</sup>H<sub>6</sub> → <sup>1</sup>D<sub>2</sub>, Dy<sup>3+</sup>: <sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> → <sup>4</sup>M<sub>15/2</sub> + <sup>6</sup>P<sub>7/2</sub> e Dy<sup>3+</sup>: <sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>. Considerando essa superposição, qualquer comprimento de onda em torno de 354 nm (348-358 nm) pode ser usado como



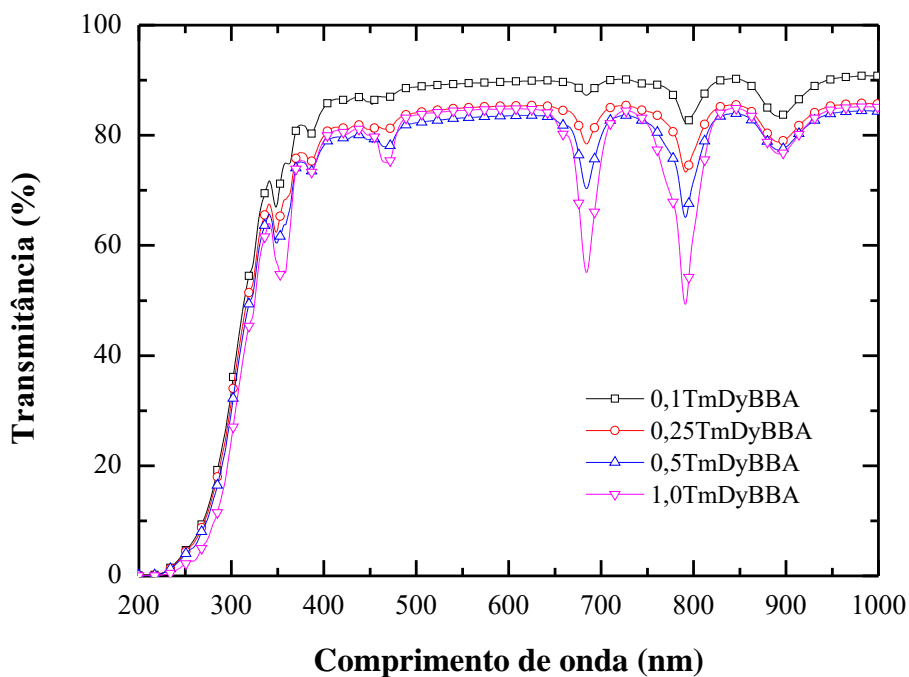


Figura 4.41 – Transmittância das amostras de vidro TmDyBBA em função do comprimento de onda.

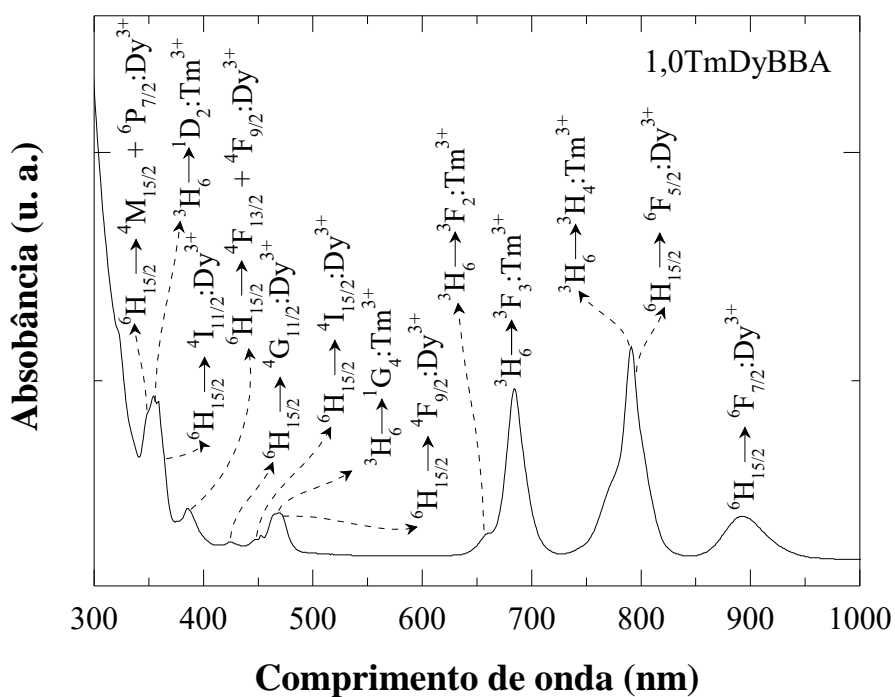


Figura 4.42 – Espectro de absorção no UV-Vis da amostra 1,0TmDyBBA.

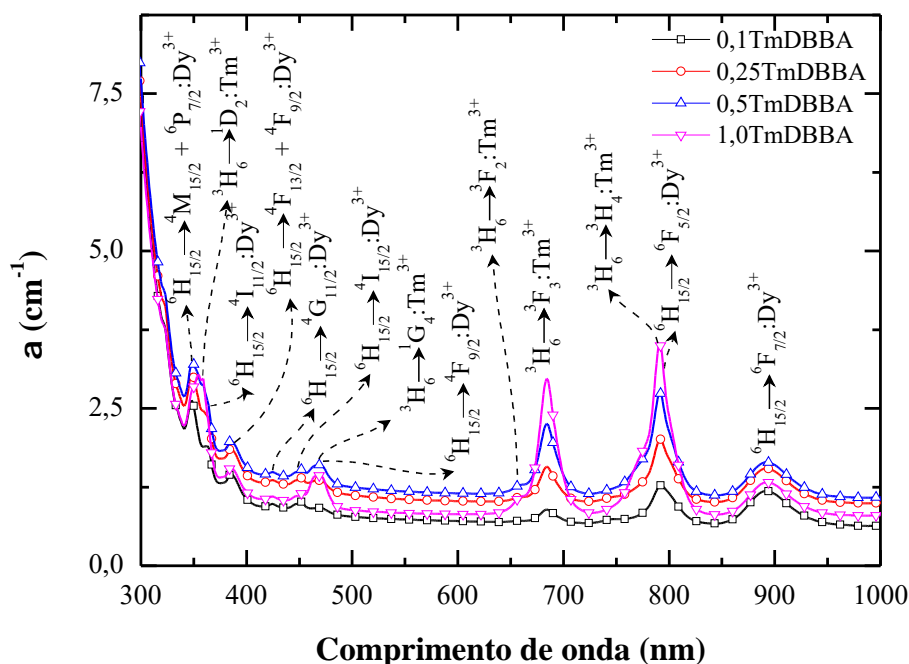


Figura 4.43 – Coeficiente de absorção óptica com as respectivas transições das amostras TmDyBBA em função do comprimento de onda.

comprimento de onda de excitação para obter os espectros de emissão, podendo ser escolhido ainda o comprimento de onda que melhor se ajusta aos requisitos para emissão de luz branca.

#### 4.4.2 Luminescência

Da mesma forma que as bandas de absorção referente às transições características de cada dopante se mantiveram presente nas amostras codopadas, as emissões características de cada dopante também estão presentes nas amostras TmDyBBA. Para relembrar as emissões de cada dopante, a Figura 4.44 compara os espectros de emissão dos vidros BBA dopados individualmente e codopados com 0,5% molar dos íons  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Dy}^{3+}$  sob excitação de 356 nm para 0,5TmBBA e 348 nm para 0,5DyBBA e 0,5TmDyBBA. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente.

Como é possível observar na Figura 4.44, os vidros dopados individualmente apresentam bandas de emissão características de cada dopante, como já mostrado em seções anteriores deste trabalho. Para a amostra codopada  $\text{Tm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ , todas das bandas de emissão referidas às amostras dopadas são visualizadas de forma clara, exceto a banda pequena de  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  para  $\text{Tm}^{3+}$  em 480 nm, essa banda pode ter sido sobreposta pela forte faixa de emissão de  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$  para íons de  $\text{Dy}^{3+}$  em 483 nm. Além disso, a intensidade de emissão das bandas de  $\text{Dy}^{3+}$  do vidro codopado com  $\text{Tm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$  é menor do que no vidro

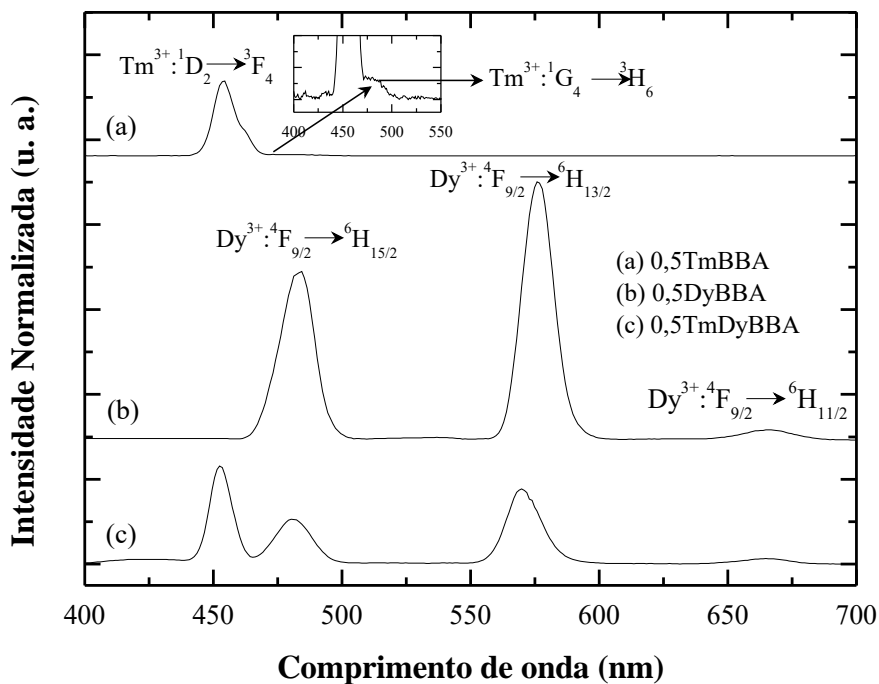


Figura 4.44 – Espectros de fluorescência dos vidros BBA individualmente dopados e codopados com íons  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Dy}^{3+}$  com  $\lambda_{exc} = 356$  nm para a curva (a) e 348 nm para as curvas (b) e (c).

dopado, visto que se trata do mesmo comprimento de onda de excitação para ambas as amostras. Este fato pode estar relacionado a processos de transferências de energias entre íons  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Dy}^{3+}$ .

Para melhor averiguar este fato, espectros de luminescência das amostras codopadas foram obtidos sob excitação em 348 nm e sobrepostos como mostrado na Figura 4.45. A escolha do comprimento de onda de excitação para as mostras codopadas foi devido ao equilíbrio nas intensidades das bandas de emissão entre a porção azul e amarela referentes as emissões do túlio e do disprósio na tentativa de encontrar emissão na região mais próxima do branco puro. Nesta mesma tentativa, variou-se a concentração do dopante  $\text{Tm}^{3+}$ , mantendo constante a concentração de  $\text{Dy}^{3+}$  em 0,5% molar, como já mencionado anteriormente.

As amostras codopadas com diferentes concentrações de  $\text{Tm}^{3+}$  apresentaram as mesmas transições, mudando apenas as intensidades de cada emissão e a proporção entre elas. A intensidade das emissões azuis, amarelas e vermelhas dos íons  $\text{Dy}^{3+}$  são influenciadas pela crescente concentração de  $\text{Tm}^{3+}$ , o que indica potencial transferência de energia entre íons  $\text{Dy}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ .

A medida que é aumentada a concentração de túlio, a intensidade da banda centrada em 454 nm (característica do túlio) aumenta e as intensidades das bandas centradas em 483, 575 e 665 nm (características do disprósio) diminuem, no entanto, este comportamento é

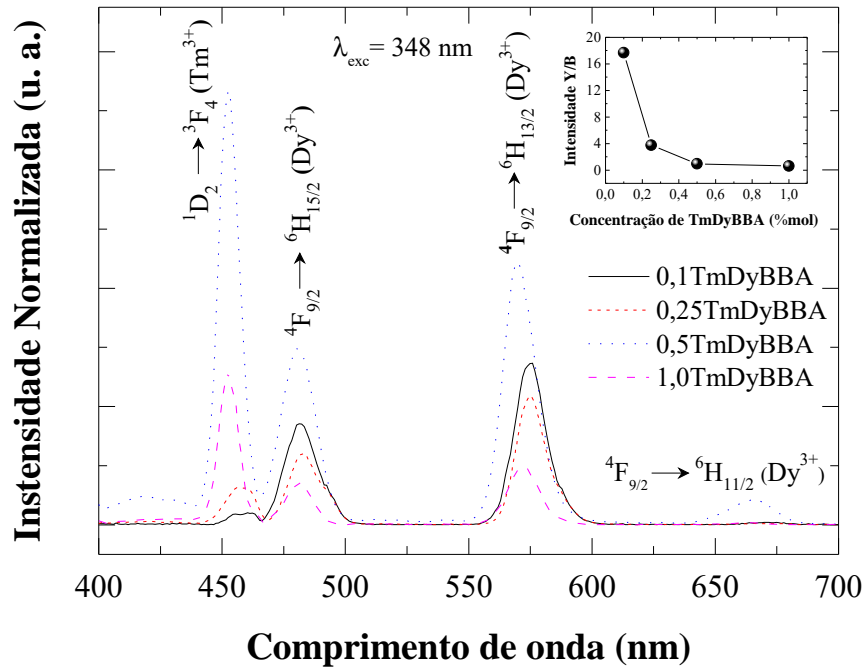


Figura 4.45 – Espectros de fluorescência dos vidros TmDyBBA variando a concentração de Tm<sup>3+</sup>. A inserção mostra a razão Y/B das intensidades de emissão integrada em função da concentração de Tm<sup>3+</sup> nos vidros TmDyBBA.

alterado até a concentração de 0,5% molar de Tm<sup>3+</sup> em que as bandas características de cada dopante apresentam intensidades máximas. Quando é aumentada ainda mais a concentração de Tm<sup>3+</sup> para 1,0% molar, a banda centrada em 454 nm começa a extinguir e as bandas características do Dy<sup>3+</sup> atingem sua intensidade mínima.

Dessa forma, a medida que é adicionado íons de Tm<sup>3+</sup>, a proporção entre as emissões Dy/Tm diminui, como mostrado na inserção da Figura 4.45. A área integrada das intensidades das emissões em 454 nm aumenta conforme a concentração de Tm<sup>3+</sup> aumenta de 0,1 para 1,0% molar. Por outro lado, a área integrada das emissões de Dy<sup>3+</sup> diminuem com o aumento da concentração de Tm<sup>3+</sup> gerando valores da razão Dy/Tm decrescente. Provavelmente este fato é devido a ocorrência de transferência de energia de Dy<sup>3+</sup> para Tm<sup>3+</sup> nas amostras TmDyBBA e será melhor discutido no subtópico 4.4.4 por meio das curvas de decaimento e dos tempos de vida de fluorescência.

### 4.4.3 Diagrama de cromaticidade CIE

Como visto, a adição e a variação da concentração de íons de Tm<sup>3+</sup> nas amostras TmDyBBA influenciam as emissões de Dy<sup>3+</sup>, sendo assim, existe a possibilidade de ajustar os parâmetros de cromaticidade dos vidros TmDyBBA. Isso é interessante para aplicações nas áreas de iluminação. As coordenadas de cromaticidade xy das amostras TmDyBBA excitadas

a 348 nm foram calculadas e plotadas em um diagrama de cromaticidade mostradas na Figura 4.46(a). Ao lado, na Figura 4.46(b), é possível visualizar uma foto da amostra 0,5TmDyBBA no processo de medida de luminescência.

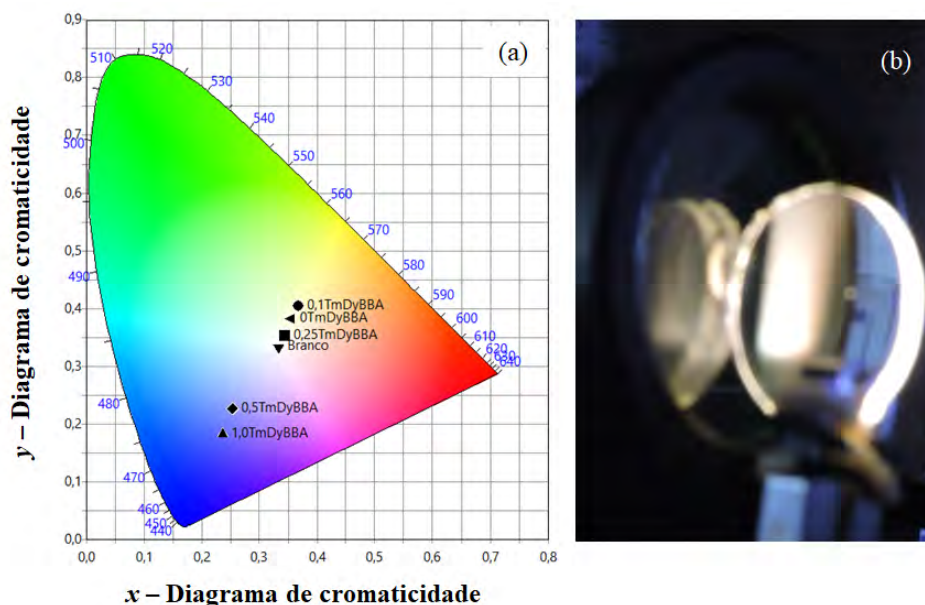


Figura 4.46 – (a) Diagrama de cromaticidade CIE2015, com as respectivas coordenadas para os vidros xTmDyBBA excitados em 348 nm variando a concentração de  $Tm^{3+}$  e mantendo fixo a concentração de  $Dy^{3+}$  em 0,5% mol; e (b) Cor da luz emitida pela amostra 0,5TmDyBBA sob excitação em 348 nm vista a olho nu.

Os valores das coordenadas de cromaticidade xy e as temperaturas de cor correlacionada (CCT) das amostras dos vidros codopados  $Tm^{3+}/Dy^{3+}$  são mostradas na Tabela 4.11. A cor da emissão da amostra dopada unicamente com  $Dy^{3+}$  é branca amarelada e apresenta coordenadas  $x= 0,3557$ ,  $y= 0,3817$  e  $CCT= 4576$  °C. Por outro lado, quando adicionados íons de  $Tm^{3+}$  na amostra, a cor da emissão é deslocada para região mais próxima do branco e para região azul do diagrama de cromaticidade CIE. Neste caso, as coordenadas no diagrama são  $x= 0,3446$ ,  $y= 0,3520$  e  $CCT= 4812$  °C, como é o caso da amostra 0,25TmDyBBA. Lembrando que a luz branca padrão possui coordenadas  $x= 0,3333$ ,  $y= 0,3333$  e  $CCT= 5180,97$  °C.

Na Tabela 4.11 também estão apresentados os valores da razão Y/B, referente a emissão amarela (575 nm) do disprório e a emissão azul (454 nm) do túlio. É possível perceber que conforme se aumenta a concentração de íons de  $Tm^{3+}$  a razão Y/B diminui, comprovando que o ajuste da emissão próximo do branco pode ser obtido através da variação da concentração de íons de  $Tm^{3+}$ . Este fato também indica possíveis processos de transferência de energia entre os íons  $Tm^{3+}$  e  $Dy^{3+}$ , que será melhor discutido a seguir.

Tabela 4.11 – Coordenadas xy do diagrama de cromaticidade CIE, temperatura de cor correlacionada (CCT) e razão Y/B das amostras codopadas TmDyBBA.

Amostras	CIE2015		Razão Y/B (575/454)
	Coord. (x;y)	CCT (°C)	
0TmDyBBA	(0,3557; 0,3817)	4576	-
0,1TmDyBBA	(0,3676; 0,4032)	4342	17,68
0,25TmDyBBA	(0,3446; 0,3520)	4812	3,75
0,5TmDyBBA	(0,2541; 0,2264)	N/A	0,93
1,0TmDyBBA	(0,2360; 0,1824)	N/A	0,60

#### 4.4.4 Tempo de vida da fluorescência

As curvas de decaimento da luminescência das amostras TmDyBBA foram obtidas sob excitação em 348 nm, monitorando a emissão em 575 nm dos íons de  $Dy^{3+}$ . Os perfis de decaimento em função do tempo foram ajustados, Figura 4.47, para verificar o comportamento dos processos de transferência de energia entre  $Dy^{3+}$  e  $Tm^{3+}$ , a fim de se obter os tempos de vida de fluorescência. As durações das emissões em 575 nm, das amostras TmDyBBA com diferentes concentrações de  $Tm^{3+}$  são mostradas na Figura 4.47 e Tabela 4.12. Verifica-se que o tempo de vida de fluorescência de  $Dy^{3+}$  torna-se mais rápido com o aumento da concentração de íons  $Tm^{3+}$ . Isso sugere o processo de transferência de energia de  $Dy^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$ . Ou seja, neste caso os íons de  $Dy^{3+}$  são íons doadores (sensibilizador) e os de  $Tm^{3+}$  são aceitadores (ativador).

Baseado nos espectros de luminescência e na possível transferência de energia de  $Dy^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$ , um novo diagrama de níveis de energia simplificado, mostrado na Figura 4.49, inclui os possíveis mecanismos de transferência de energia bem como as transições radiativas características de cada dopante. Quando íons de  $Tm^{3+}$  e  $Dy^{3+}$  são excitados sob 348 nm, estes saem do seu estado fundamental  $^3H_6$  e  $^6H_{15/2}$  diretamente para estados mais excitados  $^1D_2$  e  $^4M_{15/2} + ^6P_{7/2}$ , respectivamente. Os íons  $Dy^{3+}$  relaxam não radiativamente do seu estado mais excitado para um estado de menor energia, no caso  $^4F_{9/2}$  e também podem transferir energia para íons  $Tm^{3+}$  no nível  $^1D_2$ , conforme indicado na Figura 4.49.

As emissões em 483, 575 e 665 nm correspondem as transição radiativas de íons  $Dy^{3+}$  de  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ ,  $^6H_{13/2}$  e  $^6H_{11/2}$ , respectivamente e as emissões em 454 nm e 480 nm são devido as transições radiativas  $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$  e  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  de íons  $Tm^{3+}$ . Como vimos no subtópico 4.4.3 a proporção das intensidades Y/B diminui a medida que a concentração de  $Tm^{3+}$  aumenta de 0,1 para 1,0% molar. Isto pode estar relacionado aos possíveis canais de transferência de energia entre  $Tm^{3+}$  e  $Dy^{3+}$  devido a existência de níveis de energia semelhantes, como é o caso dos níveis  $^1D_2$  e  $^1G_4$  de  $Tm^{3+}$  e  $^4M_{15/2} + ^6P_{7/2}$  e  $^4F_{9/2}$  de  $Dy^{3+}$ , mostrado na Figura 4.49.

Sendo assim, existem várias rotas de transferência de energia entre  $Dy^{3+}$  e  $Tm^{3+}$  e

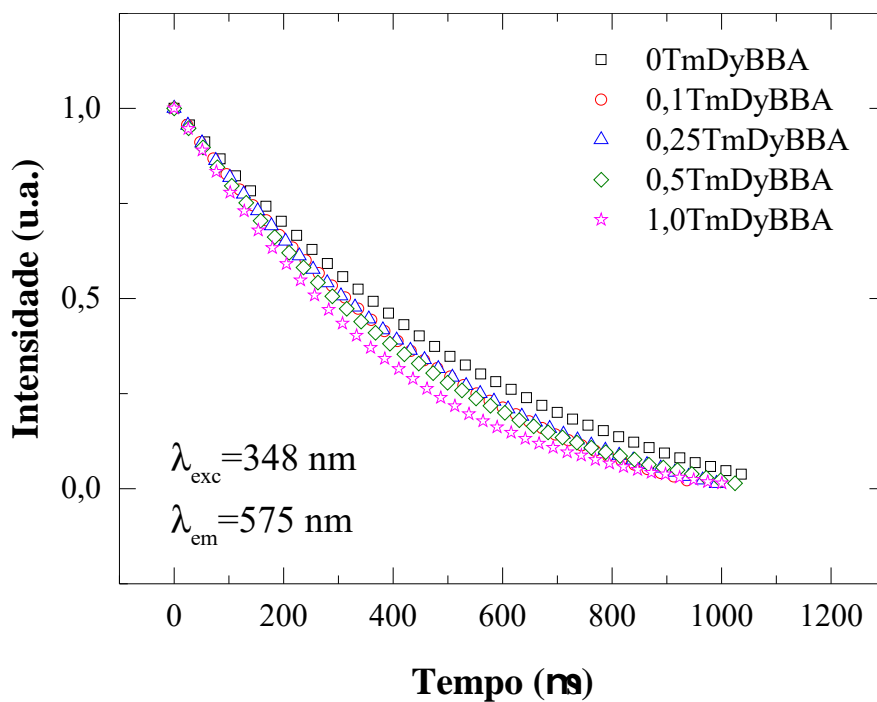


Figura 4.47 – Curvas de decaimento das amostras TmDyBBA com  $x\text{Tm}^{3+}/0,5\text{Dy}^{3+}$  %mol ( $x=0; 0,1; 0,25; 0,5$  e  $1,0$ ) sob excitação de 348 nm monitorando a emissão em 575 nm.

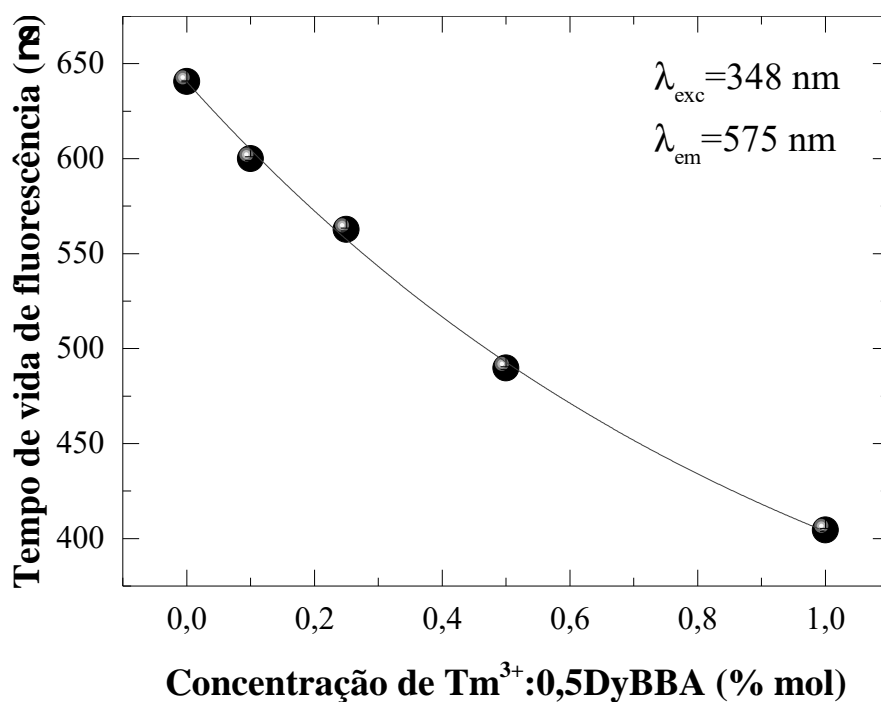


Figura 4.48 – Tempo de vida de fluorescência das amostras TmDyBBA variando a concentração de  $\text{Tm}^{3+}$ .

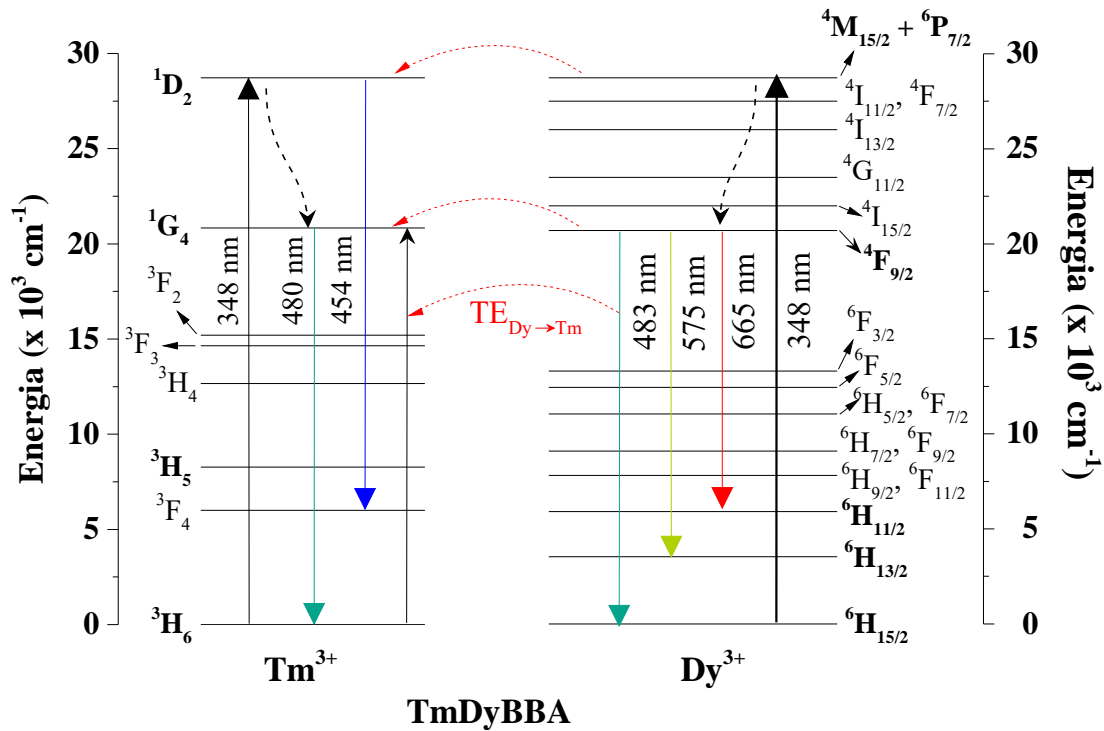


Figura 4.49 – Diagramas de nível de energia do Dy<sup>3+</sup> e Tm<sup>3+</sup> sob excitação em 348 nm, e possíveis rotas de TE entre eles. As setas sólidas representam as transições de absorção e emissão dos íons terras raras, as setas tracejadas na cor preta representam as relaxações não-radiativas, as setas tracejadas vermelhas representam as transferências de energia entre Dy<sup>3+</sup> e Tm<sup>3+</sup>.

tanto a diminuição da proporção das emissões Y/B como a diminuição dos tempos de vida de 640,7 ± 0,3 (0TmDyBBA) para 404,5 ± 0,9 (1,0TmDyBBA) com o aumento da concentração de Tm<sup>3+</sup> sugere transferência de energia de íons de Dy<sup>3+</sup> para íons Tm<sup>3+</sup>, pois a medida que a concentração de Tm<sup>3+</sup> aumenta a interação entre os íons devido a diminuição da distância entre eles.

Pode-se ainda conhecer a eficiência da transferência de energia de Dy<sup>3+</sup> → Tm<sup>3+</sup> ( $\eta_{Dy \rightarrow Tm}$ ) a partir dos valores de tempo de vida de fluorescência das amostras codopadas e dopadas unicamente com Dy<sup>3+</sup> através da seguinte equação (INOKUTI; HIRAYAMA, 1965):

$$\eta_{Dy \rightarrow Tm} = 1 - \frac{\tau_{Dy/Tm}}{\tau_{Dy}} \quad (4.1)$$

onde  $\tau_{Dy}$  e  $\tau_{Dy/Tm}$  são os tempo de vida em 575 nm nas amostras de vidro dopadas apenas com Dy<sup>3+</sup> e codopadas Tm<sup>3+</sup>/Dy<sup>3+</sup>, respectivamente. Na Tabela 4.12 pode-se ver que os valores de  $\eta_{Dy \rightarrow Tm}$  aumentam com o aumento da concentração de Tm<sup>3+</sup>, o que era de se esperar.

Essa transferência de energia de íons Dy<sup>3+</sup> → Tm<sup>3+</sup> é favorecida ainda pela sobreposição entre os espectros de absorção de Tm<sup>3+</sup> ( ${}^3H_6 \rightarrow {}^1G_4$ ) e a emissão de Dy<sup>3+</sup> ( ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ ),



Tabela 4.12 – Tempo de vida medido experimentalmente ( $\tau_{exp}$ ) e eficiência de transferência de energia de  $Dy^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$  ( $\eta_{Dy \rightarrow Tm}$ ) das amostras TmDyBBA com variação da concentração de íons de  $Tm^{3+}$ .

Concentração $Tm^{3+}/Dy^{3+}$ (%mol)	$\tau_{exp}$ ( $\mu s$ ) $\lambda_{em} = 575$ nm	$\eta_{Dy \rightarrow Tm}$ (%)
0/0,5	$640,7 \pm 0,3$	-
0,1/0,5	$600 \pm 1$	6,3
0,25/0,5	$562,7 \pm 0,8$	12,2
0,5/0,5	$489,7 \pm 0,8$	23,6
1,0/0,5	$404,5 \pm 0,9$	36,9

como mostrados na Figura 4.50. Essa sobreposição reforça a transferência de energia de íons de  $Dy^{3+}$  para  $Tm^{3+}$ , uma vez que parte da emissão do  $Dy^{3+}$  em 483 nm pode ser absorvida por íons de  $Tm^{3+}$  pela transição  ${}^3H_6 \rightarrow {}^1G_4$ . Esses processos de transferência de energia são principalmente baseados em transição de energia através de modos de transferência ressonantes, que aumenta a intensidade de emissão de íons  $Tm^{3+}$  e diminui a dos íons  $Dy^{3+}$ .

Nas amostras TmDyBBA, os íons  $Tm^{3+}$  não só complementam a emissão azul, mas também recebem energia de íons  $Dy^{3+}$ , isso é confirmado na Figura 4.50 através da sobreposição dos espectros de absorção e emissão de  $Tm^{3+}:BBA$  e  $Dy^{3+}:BBA$ , respectivamente, visto que uma das condições essenciais para a transferência de energia é a sobreposição entre a emissão do doador e os espectros de absorção do aceitador (BLASSE; GRABMAIER, 1994). Assim, um processo de transferência de energia dos íons  $Dy^{3+}$  para  $Tm^{3+}$  pode ser indicado em vidros codopados com  $Tm^{3+}/Dy^{3+}$  a medida que é aumentada concentração  $Tm^{3+}$ .

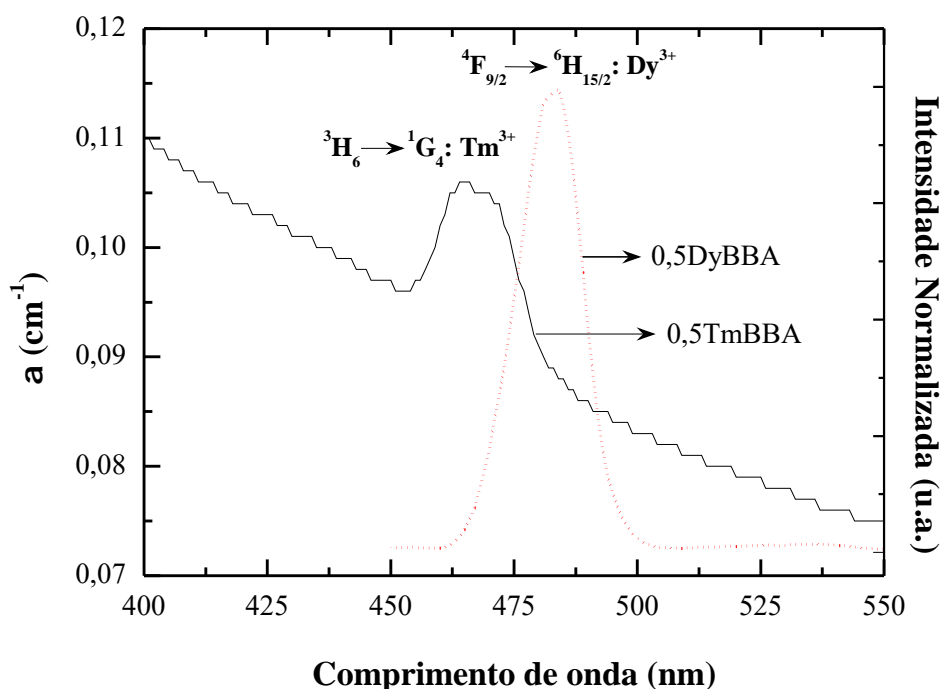


Figura 4.50 – Região de sobreposição entre emissão do disprósio  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$  (curva pontilhada vermelha) e absorção do túlio  ${}^3H_6 \rightarrow {}^1G_4$  (curva sólida).

## 4.5 Vidro BBA:Eu<sup>3+</sup>

Uma vez que as amostras dopadas unicamente com Dy<sup>3+</sup> e codopadas com Dy<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> apresentaram emissão de luz branca fria, com temperaturas de cor correlacionada entre 4324 °C (1,5DyBBA) e 4812 °C (0,25TmDyBBA). Na tentativa de gerar luz branca mais quente e suprir a ausência da componente na cor vermelha, foram realizadas amostras dopadas com íons Eu<sup>3+</sup> que possuem uma forte emissão em aproximadamente 614 nm. A seguir serão apresentados os resultados obtidos das amostras BBA dopada com várias concentrações de Eu<sup>3+</sup>.

### 4.5.1 Absorção e transmitância óptica

Na Figura 4.51 são mostrados os espectros de transmitância as amostras de vidro EuBBA. As medidas foram obtidas na região entre 200 a 1000 nm em amostras com aproximadamente 2 mm de espessura. As transições eletrônicas presente nas curvas de transmitância são devido as transições típicas de íons de Eu<sup>3+</sup> e estão identificadas na curva de absorbância da amostra 2,5EuBBA, mostradas na Figura 4.52.

Curvas de coeficiente de absorção óptica confirmam as transições características do Eu<sup>3+</sup> na matriz BBA e estão representadas na Figura 4.53 para as amostras de vidro EuBBA com diferentes concentrações de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

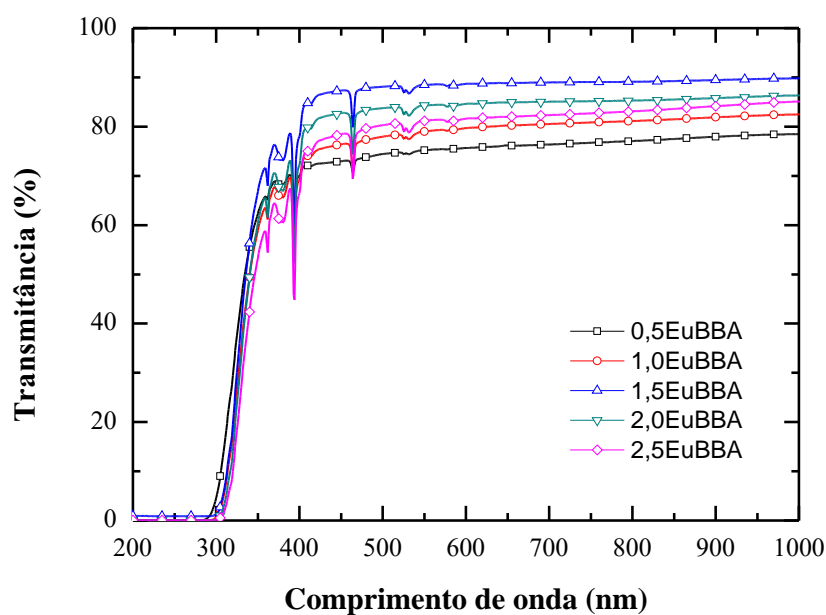


Figura 4.51 – Transmitância das amostras de vidro BBA dopadas com diferentes concentrações de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  em função do comprimento de onda.

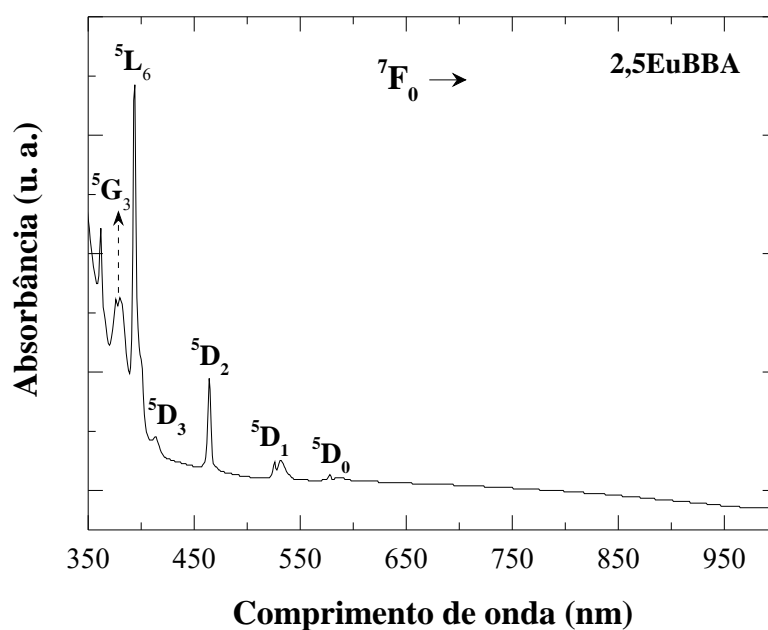


Figura 4.52 – Espectro de absorvância no UV-Vis-NIR do vidro BBA dopado com 2,5% molar de  $\text{Eu}^{3+}$ .

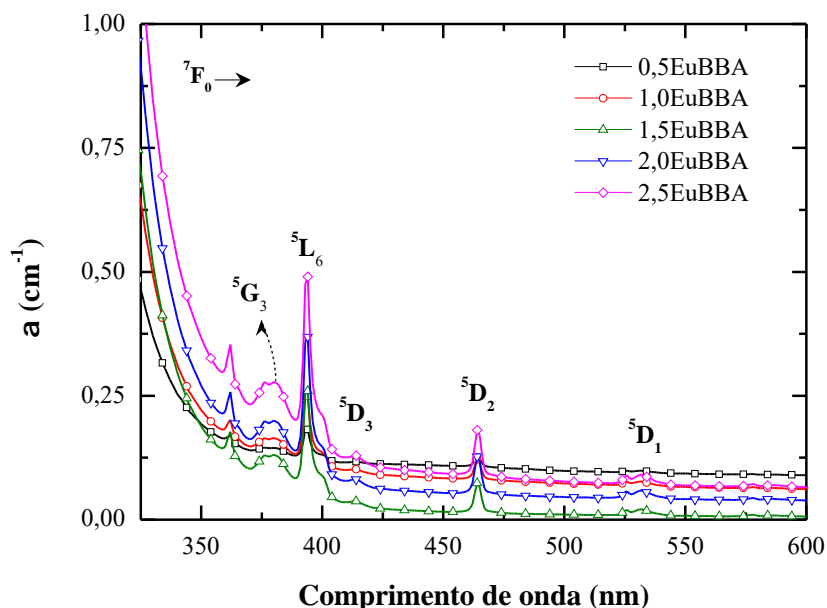


Figura 4.53 – Coeficiente de absorção óptica das amostras de vidro EuBBA com as respectivas transições características de íons de  $\text{Eu}^{3+}$  em função do comprimento de onda.

As bandas de absorção observadas correspondem às transições do  $\text{Eu}^{3+}$  no estado fundamental  ${}^7\text{F}_0$  para os diferentes níveis excitados que são  ${}^5\text{G}_3$ ,  ${}^5\text{L}_6$ ,  ${}^5\text{D}_3$ ,  ${}^5\text{D}_2$ ,  ${}^5\text{D}_1$  e  ${}^5\text{D}_0$ . Para obter espectros de emissão da luminescência das amostras vítreas EuBBA, a excitação das amostras foi realizada utilizando o comprimento de onda em 380 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_3$ ), uma das bandas de absorção mais intensa.

#### 4.5.2 Luminescência

A Figura 4.54 mostra os espectros de emissão obtidos em temperatura ambiente para os vidros EuBBA sob excitação em 380 nm. Como mostrado, os espectros de luminescência possuem cinco bandas de emissão em 579, 590, 614, 652 e 702 nm referentes as transições do estado metaestável  ${}^5\text{D}_0$  para os estados de menor energia  ${}^7\text{F}_J$  ( $J=0, 1, 2, 3, 4$ ), respectivamente. As emissões características dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  na região do visível estão representadas em um diagrama de níveis de energia simplificado mostrado na Figura 4.55.

Ainda na Figura 4.54, as intensidades de emissão aumentam com o aumento da concentração de  $\text{Eu}^{3+}$  nos vidros BBA, isto é melhor observado na inserção da Figura 4.54 através das áreas integradas das intensidades de emissão que aumenta conforme aumenta a concentração de  $\text{Eu}^{3+}$ . Entre todas as transições de emissões, a emissão em 614 nm é a mais intensa sendo considerada uma transição hipersensível, sendo atribuída a transição de dipolo elétrico (DE). A segunda emissão mais intensa em 590 nm está na região laranja e corresponde à transição de dipolo magnético (DM). Esse comportamento também é visto em

outros trabalhos com  $\text{Eu}^{3+}$  (SWAPNA et al., 2014; HEGDE et al., 2017).

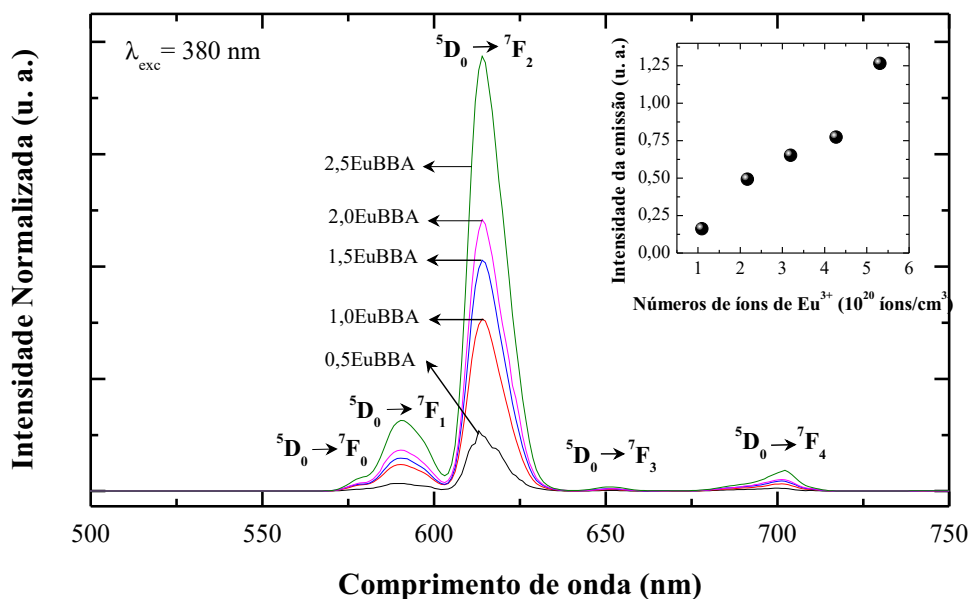


Figura 4.54 – Espectros de fluorescência dos vidros EuBBA variando a concentração de  $\text{Eu}^{3+}$ .

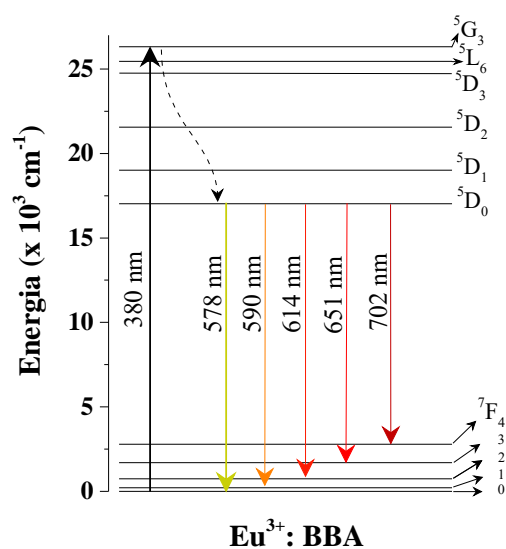


Figura 4.55 – Diagrama de níveis de energia simplificado do európio na matriz vítrea BBA.

### 4.5.3 Diagrama de cromaticidade CIE

Como visto, os espectros de luminescência mostraram alta intensidade de emissão em 614 nm (vermelho) quando comparado com a emissão em 590 nm (laranja), sugerindo que a transição dominante seja na região de cor vermelha para os vidros EuBBA. Para verificar a emissão global dos vidros EuBBA foram obtidas as coordenadas de cromaticidade dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  em vidros BBA com diferentes concentrações quando excitadas a 380 nm.

As coordenadas de cromaticidade xy foram calculadas através dos espectros de emissão e estão representadas na Figura 4.56 e seus respectivos valores, bem como a temperatura de cor correlacionada (CCT) estão na Tabela 4.14. Para corroborar com os valores do diagrama de cromaticidade, uma foto da amostra 2,5EuBBA sob excitação em 380 nm é mostrada na Figura 4.57, em que é possível verificar a olho nu a cor predominante.

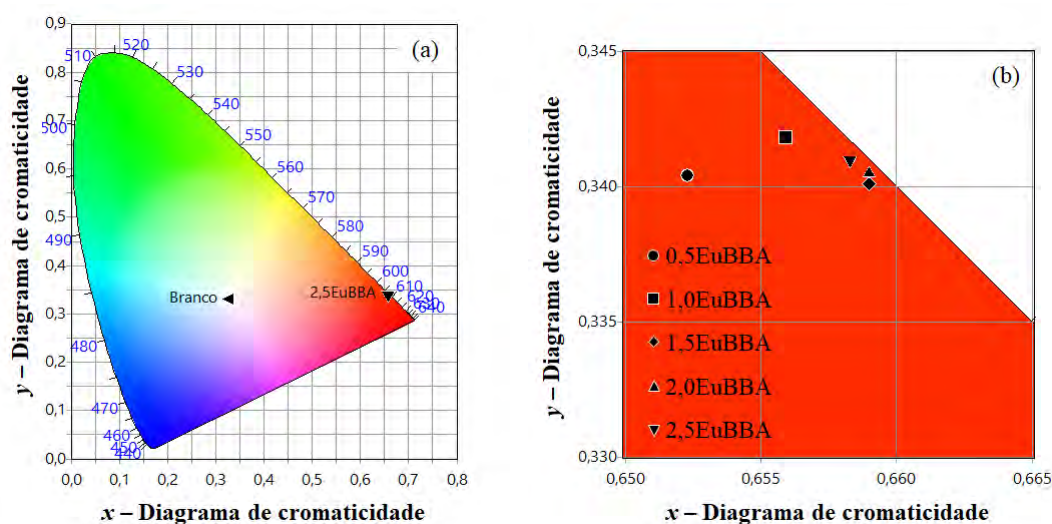


Figura 4.56 – (a) Diagrama de cromaticidade CIE2015, com as respectivas coordenadas para os vidros xEuBBA excitados em 380 nm variando a concentração de  $\text{Eu}^{3+}$ ; e (b) Imagem ampliada para melhor visualização do conjunto de amostras variando a concentração de  $\text{Eu}^{3+}$ .

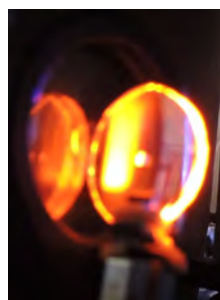


Figura 4.57 – Cor da luz emitida pela amostra 2,5EuBBA sob excitação em 380 nm vista a olho nu.

Na Figura 4.56(b) pode-se verificar que independente da concentração de  $\text{Eu}^{3+}$  as

coordenadas de cor medidas para todos os vidros EuBBA estão na região de cor vermelha. Assim, pode ser confirmado que o vidro EuBBA pode atuar como um potencial material emissor de luz laser na região de cor vermelha e contribuir de forma significativa com a componente de cor vermelha para materiais emissores de luz branca devido sua forte emissão nesta região de cor.

Tabela 4.13 – Coordenadas xy do diagrama de cromaticidade CIE, temperatura de cor correlacionada (CCT) e razão R/O (614/590) das amostras EuBBA.

Amostras	CIE2015		Razão
	Coord. (x;y)	CCT (°C)	R/O
0,5EuBBA	(0,6523; 0,3404)	1000	6,34
1,0EuBBA	(0,6559; 0,3418)	1000	5,66
1,5EuBBA	(0,6590; 0,3401)	1000	6,25
2,0EuBBA	(0,6590; 0,3405)	1000	5,92
2,5EuBBA	(0,6583; 0,3410)	1000	5,37

Na Tabela 4.14, podemos ver os valores da razão de intensidade de luminescência das transições 614/590 nm (R/O) que corresponde à intensidade de emissão nas regiões de cor vermelha ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ) e laranja ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ). Uma vez que os valores R/O são mais altos que 5,37, pode-se concluir que há um domínio da emissão vermelha nos vidros aluminoborato de bário dopados com Eu, isso significa maior assimetria em torno do íon  $\text{Eu}^{3+}$  e maior covalência Eu-O (DEVLIN et al., 1991).

## 4.6 Vidro BBA:Eu<sup>3+</sup>/Dy<sup>3+</sup>

Duas amostras codopadas Eu<sup>3+</sup>/Dy<sup>3+</sup> foram preparadas em que a concentração de Dy<sup>3+</sup> se manteve fixa em 0,5 mol% e a concentração de Eu<sup>3+</sup> foi de 0,5 e 2,5 mol%, ficando 0,5EuDyBBA e 2,5EuDyBBA, em que os números no acrônimo representam a concentração do Eu<sup>3+</sup>, uma vez que a concentração do Dy<sup>3+</sup> é fixa. Abaixo seguem os resultados obtidos das amostras codopadas com Eu<sup>3+</sup>/Dy<sup>3+</sup>.

### 4.6.1 Absorção e transmitância óptica

Na Figura 4.58 são apresentados os espectros de transmitâncias das amostras de vidro EuDyBBA, em que as transições típicas de íons de Eu<sup>3+</sup> e Dy<sup>3+</sup> são identificadas no espectro de absorbância para a amostra 0,5EuDyBBA da Figura 4.59 e confirmadas nas curvas de coeficiente de absorção óptica da Figura 4.60. Estes resultados foram obtidos na região do UV-Vis-NIR para amostras com aproximadamente 2 mm de espessura.

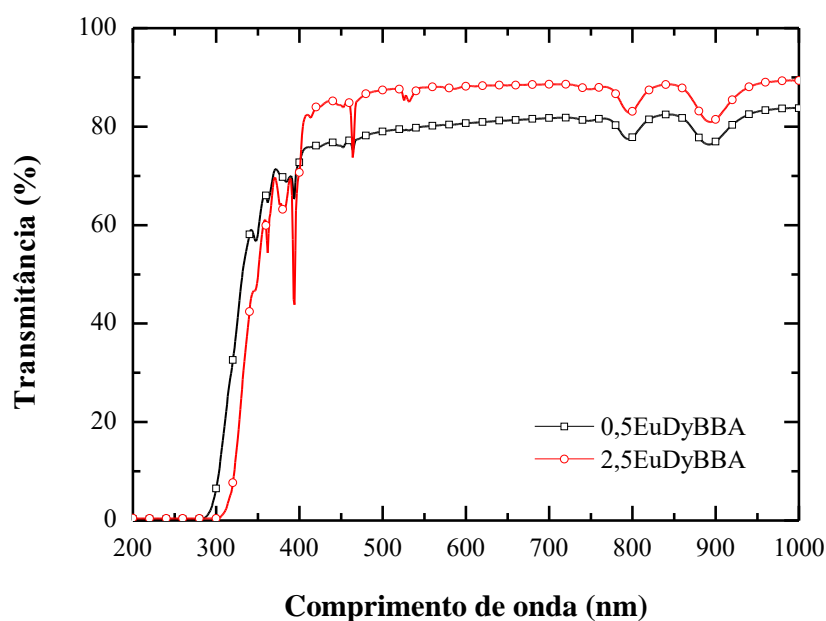


Figura 4.58 – Transmitância óptica das amostras de vidro EuDyBBA em função do comprimento de onda.

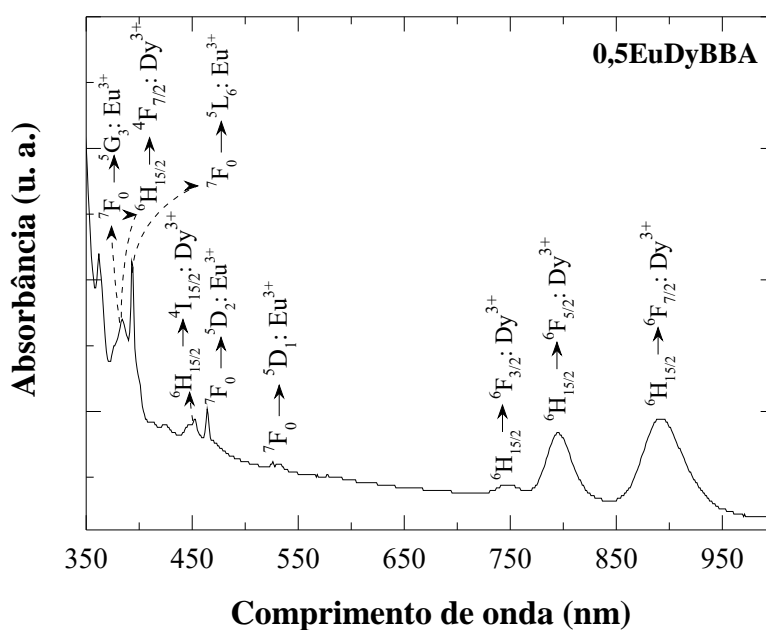


Figura 4.59 – Espectro de absorção no UV-Vis-NIR do vidro BBA codopado com 0,5% molar de  $\text{Eu}^{3+}$  e de  $\text{Dy}^{3+}$ .



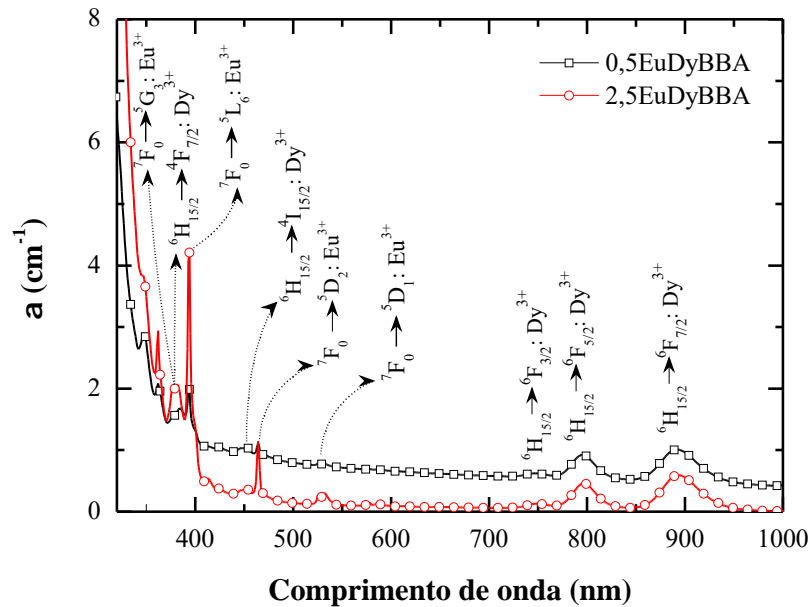


Figura 4.60 – Coeficiente de absorção óptica com as respectivas transições das amostras de vidro EuDyBBA em função do comprimento de onda.

Nas Figuras 4.59 e 4.60 é possível observar todas as bandas de absorção do disprósio e do európio nos vidros BBA, ambas já mostradas individualmente em subtópicos anteriores. Apesar do disprósio possuir uma banda de absorção em comum com o európio em 380 nm referente as transições  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_3$  para o  $\text{Eu}^{3+}$  e  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$  para os íons  $\text{Dy}^{3+}$ . E, uma vez que os íons de disprósio são os responsáveis pela geração de luz branca devido suas duas emissões intesas em 483 nm (azul) e 575 nm (amarelo). O comprimento de onda escolhido para excitar as amostras codopadas foi o que melhor beneficia as transições dos íons  $\text{Dy}^{3+}$ , no caso, 348 nm. A componente vermelha da emissão de íons de  $\text{Eu}^{3+}$  serviu para equilibrar a tonalidade de emissão de luz branca. Abaixo, será apresentado os espectros de emissão das amostras codopadas  $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ .

#### 4.6.2 Luminescência

Para os vidros codopados  $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ , os espectros de emissão obtidos sob o comprimento de onda de excitação em 348 nm são mostrados na Figura 4.61. Onde é possível verificar a contribuição da emissão de cada dopante. Embora o  $\text{Eu}^{3+}$  não possa ser excitado a 348 nm, como visto nos espectros de absorbância da amostra dopada unicamente com  $\text{Eu}^{3+}$ , Figura 4.52, as emissões características dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  do seu nível  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  e  ${}^7F_4$  foram observadas com clareza além das emissões características dos íons  $\text{Dy}^{3+}$ . Este fato sugere que  $\text{Dy}^{3+}$  sensibiliza a emissão de  $\text{Eu}^{3+}$ .

As emissões mais intensas são observadas para a transição amarela ( ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ ) e

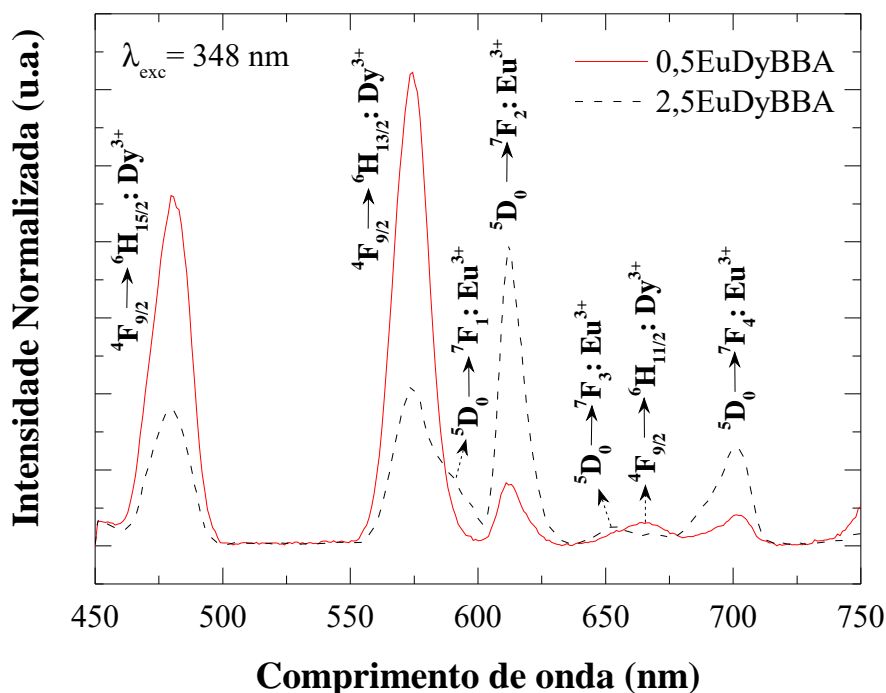


Figura 4.61 – Espectros de fluorescência das amostras codopadas EuDyBBA sob excitação em 348 nm.

azul ( ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ ) de  $Dy^{3+}$  e vermelha ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) transição de  $Eu^{3+}$ . As demais transições características de  $Eu^{3+}$  foram menos intensas devido ao comprimento de onda de excitação em 348 nm, pois o  $Dy^{3+}$  é sensível a excitação em 348 nm. Para a amostra 0,5EuDyBBA é possível observar apenas três das 5 transições características do  $Eu^{3+}$  na região do visível e todas com baixas intensidades.

No entanto, quando aumentada a concentração de  $Eu^{3+}$  para 2,5% molar, é possível verificar um aumento nas intensidades de emissão características dos íons  $Eu^{3+}$  acompanhada de uma queda nas emissões características do  $Dy^{3+}$ . Isto reforça uma possível transferência de energia de íons  $Dy^{3+}$  para íons  $Eu^{3+}$ .

Tal transferência de energia de íons  $Dy^{3+}$  para íons  $Eu^{3+}$  é viável uma vez que o comprimento de onda utilizado para excitar as amostras, 348 nm, bombeiam com maior eficiência apenas os íons de  $Dy^{3+}$ . Mais adiante, através de curvas de decaimento e dos tempos de vida de fluorescência da emissão em 575 nm do  $Dy^{3+}$ , será discutido sobre uma possível transferência de energia entre os íons  $Dy^{3+}$  e  $Eu^{3+}$ .

### 4.6.3 Diagrama de cromaticidade CIE

A emissão global da cor obtida na luminescência dos vidros codopados  $Eu^{3+}/Dy^{3+}$  com excitação em 348 nm está representada no diagrama de cromaticidade CIE da Figura

4.62 e se encontra dentro da região de luz branca. Os valores das coordenadas xy estão listados na Tabela 4.14. A qualidade desta luz branca foi analisada com a temperatura de cor correlacionada (CCT).

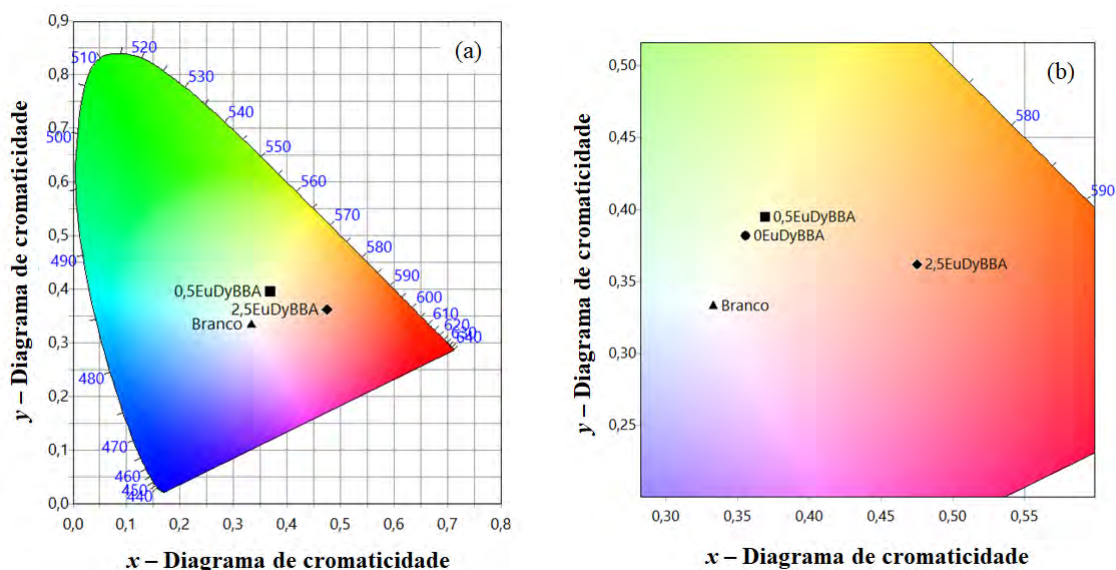


Figura 4.62 – (a) Coordenadas de cromaticidade da emissão global do vidro EuDyBBA excitado em 348 nm no diagrama CIE2015.

Os valores CCT calculados para os vidros EuDyBBA foi de 4247 °C (branco neutro) e 1935 °C (branco quente) para as amostras 0,5EuDyBBA e 2,5EuDyBBA, respectivamente. Portanto, os vidros EuDyBBA excitados em 348 nm podem gerar emissão de luz branca neutra ou quente, respectivamente. Esta mudança de tonalidade na emissão branca pode ser atribuída a variação da concentração de  $\text{Eu}^{3+}$  que altera as intensidades de emissão e as razões Y/B (amarelo/azul) e Y/R (amarelo/vermelho). Essa mudança de tonalidade é perceptível a olho nu como observado na Figura 4.63 em que estão dispostas fotos das amostras codopadas  $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$  sob excitação em 348 nm durante uma medida de luminescência.

Tabela 4.14 – Coordenadas xy do diagrama de cromaticidade CIE, temperatura de cor correlacionada (CCT) e razão R/O (614/591) das amostras EuDyBBA.

Amostras	CIE2015	
	Coord. (x;y)	CCT (°C)
0EuDyBBA	(0,3557; 0,3817)	4576
0,5EuDyBBA	(0,3693; 0,3948)	4247
2,5EuDyBBA	(0,4753; 0,3619)	1935

As coordenadas de cromaticidade xy e das temperaturas de cor correlacionada mostrados na Tabela 4.14, indicam que a emissão das amostras codopadas está dentro

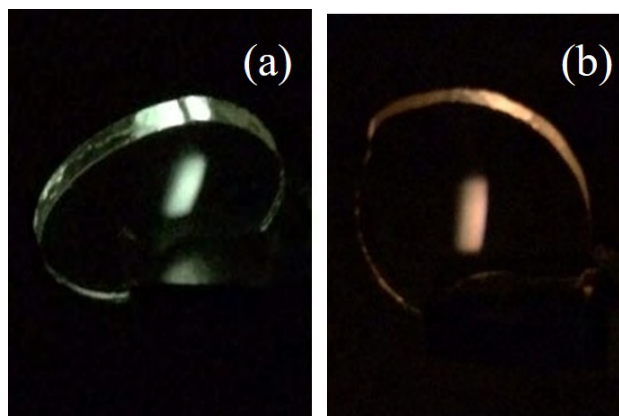


Figura 4.63 – Cor da luz emitida pelas amostras (a) 0,5EuDyBBA e (b) 2,5EuDyBBA vistas a olho nu, ambas sob excitação em 348 nm.

da região de luz branca, quando maior a concentração de  $\text{Eu}^{3+}$  (2,5EuDyBBA) mais deslocado para regiões de cor branca mais quente (vermelho).

A amostra 0,5EuDyBBA apresentou coordenadas  $x=0,3693$  e  $y=0,3948$  e CCT= 4247 °C, em comparação com a amostra 0EuDyBBA (amostra dopada unicamente com  $\text{Dy}^{3+}$ ) mostrou coordenadas de cromaticidade  $xy$  parecidas e próximas das coordenadas para a luz branca considerada pura, mas com uma temperatura de cor correlacionada mais próxima da luz branca quente. A introdução dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  tornaram as emissões de luz branca ocasionadas pelas transições características do  $\text{Dy}^{3+}$  mais quentes.

#### 4.6.4 Tempo de vida

Para identificar a possível transferência de energia dos íons  $\text{Dy}^{3+}$  para  $\text{Eu}^{3+}$ , curvas de decaimento de fluorescência das amostras EuDyBBA foram medidas à temperatura ambiente sob excitação de 348 nm e monitorando a emissão em 575 nm dos íons  $\text{Dy}^{3+}$ , como mostrado na Figura 4.64. Os valores dos tempos de vida da luminescência estão dispostos na Tabela 4.15 assim como a eficiência de transferência de energia de  $\text{Dy}^{3+}$  para  $\text{Eu}^{3+}$ .

Tabela 4.15 – Tempo de vida medido experimentalmente ( $\tau_{exp}$ ) e eficiência de transferência de energia de  $\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  ( $\eta_{Dy \rightarrow Eu}$ ) das amostras EuDyBBA.

Concentração $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ (%mol)	$\tau_{exp}$ ( $\mu\text{s}$ ) $\lambda_{em} = 575 \text{ nm}$	$\eta_{Dy \rightarrow Tm}$ (%)
0/0,5	$640,7 \pm 0,3$	-
0,5/0,5	$612 \pm 1$	0,045
2,5/0,5	$525 \pm 1$	0,180

Valores de  $640,7 \pm 0,3$  a  $525 \pm 1 \mu\text{s}$  foram obtidos para o tempo de decaimento do nível  $^4\text{F}_{9/2}$  referente a emissão em 575 nm de  $\text{Dy}^{3+}$  nos vidros 0EuDyBBA e 2,5EuDyBBA,

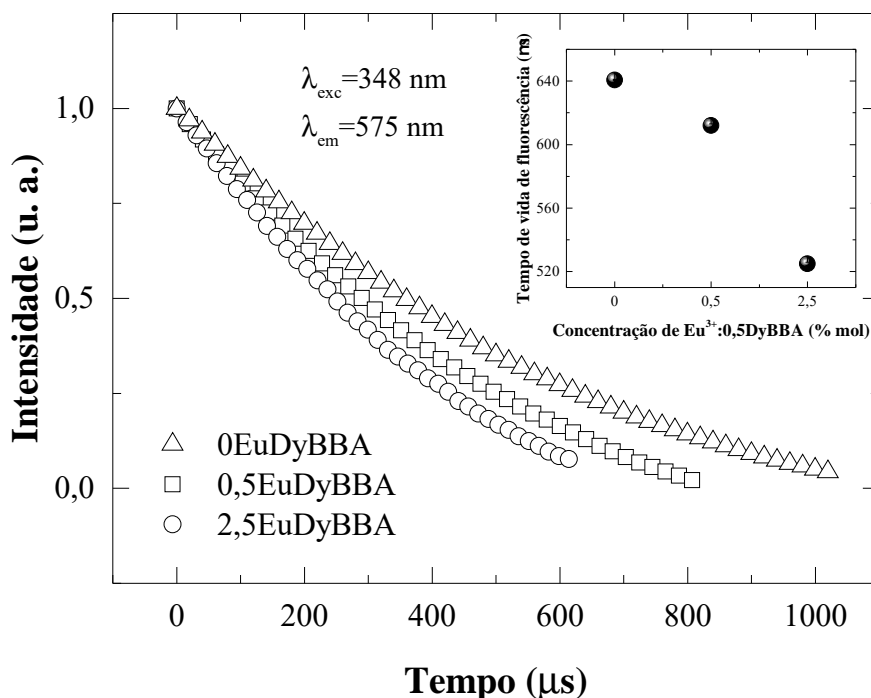


Figura 4.64 – Curvas de decaimento das amostras EuDyBBA sob excitação de 348 nm monitorando a emissão em 575 nm.

respectivamente. O tempo de decaimento mais rápido de  $\text{Dy}^{3+}$  na presença de  $\text{Eu}^{3+}$  pode ser atribuído à transferência de energia não-radiativa de  $\text{Dy}^{3+}$  para  $\text{Eu}^{3+}$ , que poderia ser descrita pelas possíveis rotas mostradas no diagrama de energia simplificado de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Dy}^{3+}$ , Figura 4.65.

Considerando que íons de  $\text{Eu}^{3+}$  podem ser excitados em 348 nm devido aos íons de  $\text{Dy}^{3+}$ , o diagrama de níveis de energia para transições eletrônicas, bem como processos de transferência de energia entre  $\text{Dy}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ , mostrado na Figura 4.65, indica que alguns dos íons  $\text{Dy}^{3+}$  excitados transferiram energia parcial para íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Embora o nível de energia  $^4\text{F}_{9/2}$  de  $\text{Dy}^{3+}$  seja ligeiramente superior ao nível de energia  $^5\text{D}_0$  e  $^5\text{D}_1$  de  $\text{Eu}^{3+}$ , a transferência de energia (TE) é possível devido ao relaxamento não radiativo do nível  $^4\text{F}_{9/2}$  de  $\text{Dy}^{3+}$  para o nível de  $^5\text{D}_0$  e  $^5\text{D}_1$  de  $\text{Eu}^{3+}$ .

Assim, na rede hospedeira BBA: $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ , as transições dos íons  $\text{Dy}^{3+}$  foram extintas devido à transferência de energia de íons  $\text{Dy}^{3+}$  para os íons vizinhos  $\text{Eu}^{3+}$ , como visto na Figura 4.61. Em que a intensidade da emissão de íons de  $\text{Eu}^{3+}$  aumentou quando houve um aumento na concentração de  $\text{Eu}^{3+}$  e, ao mesmo tempo, houve uma queda nas emissões de  $\text{Dy}^{3+}$ , sugerindo transferência de energia de  $\text{Dy}^{3+}$  para  $\text{Eu}^{3+}$ . As possíveis rotas de TE de  $\text{Dy}^{3+}$  para  $\text{Eu}^{3+}$  estão mostradas na Figura 4.65.

A eficiência de transferência de energia  $\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  foi estimada usando os dados

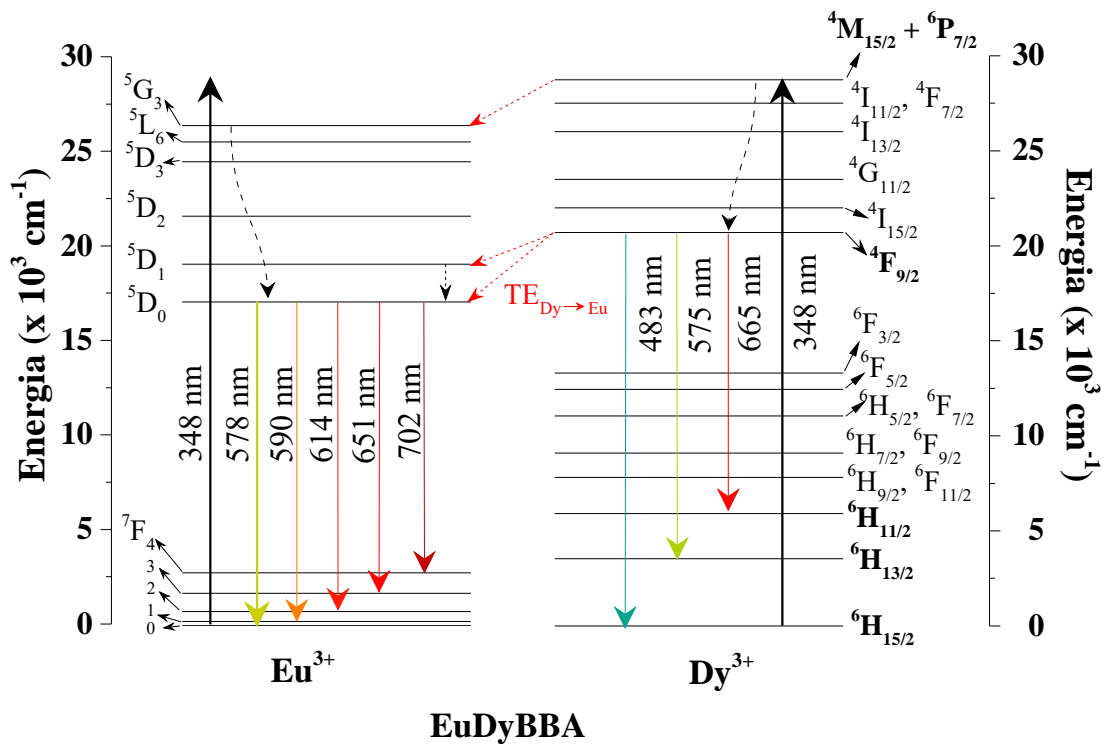


Figura 4.65 – Diagramas de nível de energia do  $Dy^{3+}$  e  $Eu^{3+}$  sob excitação em 348 nm, e possíveis rotas de TE entre eles. As setas sólidas representam as transições de absorção e emissão dos íons terras raras, as setas tracejadas na cor preta representam as relaxações não-radiativas, as setas tracejadas vermelhas representam as possíveis transferências de energia entre  $Dy^{3+}$  e  $Eu^{3+}$ .

de tempo de vida do disprósio na transição  ${}^4F_{9/2}$  na presença e ausência de íons aceitadores ( $Eu^{3+}$ ) através da Equação 4.1, de modo que a eficiência de transferência de energia aumentou com o acréscimo da concentração de íons aceitadores, resultou em 0,180% para amostras 2,5EuDuBBA.

## 5 Conclusões e Perspectivas futuras

### 5.1 Conclusões

Com base nas atividades realizadas nesta tese é possível concluir que vidros aluminoborato de bário foram preparados com êxito pelo método de fusão e resfriamento. De acordo com os difratogramas de raios X todas as amostras analisadas não apresentaram picos de cristalinidade, condição necessária para amostras vítreas.

Para as amostras base (BBA), o aumento da concentração de óxido de bário causou um aumento considerável na densidade das amostras, de  $2,82 \pm 0,02$  (20BBA) para  $3,696 \pm 0,007$  (40BBA)  $\text{g/cm}^3$ . O comportamento da curva do volume molar de oxigênios indica que o aumento da concentração de BaO causou expansão na rede do vidro, o que possibilita um possível aumento do número de oxigênios não ligados. Este resultado corroborou com os ensaios de dureza, onde a dureza dos vidros diminuiu com o aumento da concentração de BaO de  $5,3 \pm 0,4$  (20BBA) para  $4,2 \pm 0,2$  (40BBA) GPa. O que pode ter sido ocasionado pela baixa conectividade na estrutura do vidro devido às pontes de oxigênios quebradas.

A espectrofotometria indicou que as amostras deixam passar 85% da radiação na região do visível e infravermelho próximo. Enquanto que na região do infravermelho a transmitância diminuiu devido ao grupo OH, que é usual para amostras fundidas ao ar. Curvas de absorvância na faixa do infravermelho indicam a presença de grupos de boro trigonal ( $\text{BO}_3$ ) bem como grupos de boro tetragonal ( $\text{BO}_4$ ).

As amostras apresentam transientes de LT característicos de lentes convergentes e conforme aumenta-se a concentração de BaO a difusividade térmica diminuiu de  $3,4 \pm 0,3$  para  $2,75 \pm 0,04 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  para as amostras 20BBA e 40BBA, respectivamente. Este resultado reforça a possibilidade da formação de oxigênios não ligados (NBO's) com o aumento da concentração de BaO. Uma vez que NBO's criam barreiras térmicas, diminuindo assim a difusividade térmica do material. O aumento no índice de refração de  $1,565 \pm 0,001$  (20BBA) para  $1,6427 \pm 0,0004$  (40BBA) em 486 nm confirma a possível formação de NBO na rede de vidro, devido a mais ligações iônicas sobre a ligação covalente de BO's. A formação de NBO's induziu um aumento na polarizabilidade eletrônica para íons de oxigênio, de 1,44 a 1,57  $\text{Å}^3$  para as amostras 20BBA e 40BBA, respectivamente.

Uma vez caracterizadas as propriedades estruturais, ópticas e termo-ópticas das amostras de vidro base, a amostra 30BBA foi escolhida para ser a matriz hospedeira para os íons terras raras devido ao equilíbrio de suas propriedades físicas e termo-ópticas, como por exemplo densidade e difusividade. Sendo assim, amostras dopadas e codopadas com

íons  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  também foram sintetizadas pelo método convencional de fusão e resfriamento e suas propriedades luminescentes foram investigadas. Os espectros de absorvância mostraram que todos os vidros podem ser excitados pela luz UV.

Os espectros de emissão mostraram três emissões para as amostras BBA dopadas com  $\text{Dy}^{3+}$  (483, 575 e 665 nm) sob excitação em 348 nm, duas emissões para as amostras dopadas com  $\text{Tm}^{3+}$  (454 nm e 482 nm) sob excitação em 356 nm, cinco emissões para amostras dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$  (578, 590, 614, 651 e 702 nm) sob excitação em 380 nm;

A emissão em 575 nm das amostras dopadas com  $\text{Dy}^{3+}$  foi considerada hipersensível na matriz BBA e as intensidades das emissões diminuiu com o aumento da concentração do dopante, indicando a supressão da luminescência a partir da concentração de 0,5% molar de íons  $\text{Dy}^{3+}$ . A mistura das cores das emissões azul (483 nm) e amarelo (575 nm) proporcionou às amostras DyBBA emissão na região de cor branca. Essas amostras são possíveis candidatas para fontes emissoras de luz branca uma vez que as coordenadas de cromaticidade foram próximo dos parâmetros das coordenadas CIE para a cor branca padrão, cujas coordenadas são  $x=0,3333$  e  $y=0,3333$  e CCT= 5180,97 °C. A relação de intensidade das emissões amarelo e azul (Y/B) pode ser ajustada variando a concentração de íons  $\text{Dy}^{3+}$ , uma vez que a adição de  $\text{Dy}^{3+}$  deslocou a emissão de luminescência para regiões mais distantes do branco puro. A amostra com 0,5%mol de  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  (0,5DyBBA) apresentou maior tempo de vida de fluorescência ( $\tau_{exp}=640,7 \pm 0,3$ ) e maior intensidade na emissão, o que indica que possui maior eficiência quântica de fluorescência. Apresentou também coordenadas de cromaticidade mais próxima da cor branca considerada padrão, com  $x=0,3557$  e  $y=0,3817$  e CCT= 4576 °C. E por esses motivos, foi escolhida para inserir um segundo dopante.

A adição de íons de  $\text{Tm}^{3+}$  nas amostras TmDyBBA influenciou as emissões dos íons  $\text{Dy}^{3+}$ , tornando-as menos intensas. Os espectros de emissão e os tempos de vida de fluorescência em 575 nm na ausência e presença de íons  $\text{Tm}^{3+}$  indicam uma possível transferência de energia não radiativa de  $\text{Dy}^{3+}$  (sensibilizador) para  $\text{Tm}^{3+}$  (ativador). Em que a eficiência de transferência de energia aumentou com o aumento da concentração de  $\text{Tm}^{3+}$  de 6,3% (0,1TmDyBBA) para 36,9% (1,0TmDyBBA). A relação de intensidade das emissões de amarelo e azul pode ser ajustada variando a concentração de íons  $\text{Tm}^{3+}$  de forma a alcançar diferentes tonalidades na emissão de luz branca. Para a amostra 0,25TmDyBBA a emissão de luz ficou mais próximo do branco padrão em comparação com a amostra dopada unicamente com íons  $\text{Dy}^{3+}$ . Suas coordenadas de cromaticidade e temperatura de cor correlacionada foram  $x=0,3446$ ,  $y=0,3520$  e CCT= 4812 °C. Portanto, o vidro aluminoborato de bário codopado com íons  $\text{Dy}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  pode ser um candidato potencial para LED's brancos excitados por luz UV.

Uma vez que a luz branca pode ser classificada levando em consideração a temperatura de cor correlacionada (CCT), o CCT desejado para LED's emissores de luz "quente" está entre 2727-3727 °C e para LED's emissores de luz "fria" está próximo de 5727-6227 °C, no caso



da luz neutra está em aproximadamente 4227 °C. A introdução de íons  $\text{Eu}^{3+}$  nas amostras DyBBA tornou a emissão de luz branca mais quente com a introdução da componente vermelha devido a emissão em 614 nm característica de íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Um ajuste na concentração de íons  $\text{Eu}^{3+}$  atribui coordenadas  $x=0,3693$ ,  $y=0,3948$  e  $\text{CCT}=4247$  °C para as amostras com 0,5%mol de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e coordenadas  $x=0,4753$ ,  $y=0,3619$  e  $\text{CCT}=1935$  °C para amostras com 2,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Sendo assim, a emissão de luz dos vidros EuDyBBA está dentro da região de cor branca e pode ser apropriado para a tecnologia de iluminação de estado sólido para fontes de luz branca neutra e quente. A seguir, na Figura 5.1, segue resumidamente as coordenadas de cromaticidade, a CCT e a classificação quanto a temperatura da luz emitida pelas amostras dopadas e codopadas que apresentaram emissão de luz branca.

Tabela 5.1 – Resumo entre as coordenadas xy do diagrama de cromaticidade CIE, temperatura de cor correlacionada (CCT) e classificação da temperatura da luz emitida pelas amostras dopadas e codopadas que apresentaram emissão de luz branca.

Amostras	CIE2015		Classificação
	Coord. (x,y)	CCT (°C)	
0,5DyBBA	(0,3557; 0,3817)	4576	Natural
1,0DyBBA	(0,3662; 0,3952)	4336	Natural
1,5DyBBA	(0,3703; 0,4133)	4324	Natural
2,0DyBBA	(0,3676; 0,4128)	4393	Natural
2,5DyBBA	(0,3773; 0,4224)	4197	Natural
0,1TmDyBBA	(0,3676; 0,4032)	4342	Natural
0,25TmDyBBA	(0,3446; 0,3520)	4812	Natural a Fria
0,5EuDyBBA	(0,3693; 0,3948)	4247	Natural
2,5EuDyBBA	(0,4753; 0,3619)	1935	Quente

## 5.2 Perspectivas futuras

Como continuação deste trabalho, seguem algumas recomendações:

- Com relação a amostra base (BBA) complementar o estudo incluindo medidas de propriedades térmicas através de análise de curvas de DSC, afim de verificar a temperatura de fusão com precisão;
- Para um estudo mais aprofundado sobre a estrutura do vidro base, faz-se necessário aliar as medidas de Absorbância no infravermelho com espectros de Ressonância Paramagnética Nuclear do Boro, visto que é possível quantificar a quantidade de oxigênios não ligados;

- Fazer vidro base com concentrações de BaO intermediários, entre 25 e 30% molar e entre 30 e 35% molar, para melhor discutir as propriedades físicas da matriz hospedeira no que diz respeito a mudanças estruturais do vidro.
- Fazer espectros de excitação monitorando as emissões mais intensas características de cada dopante inserido na matriz hospedeira, a fim de escolher o melhor comprimento de para excitar as amostras dopadas;
- Calcular os parâmetros de Judd-Ofet para quantificar os valores de tempo de vida radiativo e obter a eficiência quântica da luminescência aliado ao tempo de vida experimental que foi obtido neste trabalho;
- Fazer amostras com concentrações dos dopantes  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  e  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  menores para verificar a menor concentração de supressão de luminescência, visto que a menor concentração de 0,5%mol foi a que apresentou maior intensidade nos espectros de emissão. Este mesmo procedimento se aplica as amostras dopadas com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , mas neste caso, produzir amostras com concentrações de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  maiores, uma vez que a maior concentração de 2,5%mol apresentou maior intensidade de emissão;
- Produzir amostras codopadas  $\text{Dy}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  na tentativa de alcançar coordanas xy mais próximas da emissão de luz branca padrão.

## Referências

- ABDELGHANY, A.; HAMMAD, A. H. Impact of vanadium ions in barium borate glass. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Elsevier BV, v. 137, p. 39–44, feb 2015.
- ABDELGHANY, A. M.; ELBATAL, H. A.; MAREI, L. K. Optical and shielding behavior studies of vanadium-doped lead borate glasses. **Radiation Effects and Defects in Solids**, Informa UK Limited, v. 167, n. 1, p. 49–58, jan 2012.
- AMERICA, O. S. O. **Handbook of Optics, Vol. 2: Devices, Measurements, and Properties, Second Edition**. Orlando , Florida: McGraw-Hill Professional, 1994.
- ANDREWS, D. L. **Fundamentals of Photonics and Physics**. Norwich, UK: JOHN WILEY & SONS INC, 2015.
- ANJALIAH, J.; LAXMIKANTH, C.; VEERALIAH, N. Spectroscopic properties and luminescence behaviour of europium doped lithium borate glasses. **Physica B: Condensed Matter**, Elsevier BV, v. 454, p. 148–156, dec 2014.
- ASTM. **ASTM E384 - 99 - Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials**. Annual book of astm standards. [S.l.], 2000.
- ASTRATH, N. G. C. et al. Time-resolved thermal lens measurements of the thermo-optical properties of glasses at low temperature down to 20 k. **Physical Review B**, American Physical Society (APS), v. 71, n. 21, jun 2005.
- BABU, A. M. et al. Spectroscopic and photoluminescence properties of Dy<sup>3+</sup>-doped lead tungsten tellurite glasses for laser materials. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier BV, v. 509, n. 2, p. 457–462, jan 2011.
- BAESSO, M. et al. Neodymium concentration dependence of thermo–optical properties in low silica calcium aluminate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier BV, v. 219, p. 165–169, oct 1997.
- BAESSO, M.; SHEN, J.; SNOOK, R. Time-resolved thermal lens measurement of thermal diffusivity of soda–lime glass. **Chemical Physics Letters**, Elsevier BV, v. 197, n. 3, p. 255–258, sep 1992.
- BAESSO, M. L.; SHEN, J.; SNOOK, R. D. Mode-mismatched thermal lens determination of temperature coefficient of optical path length in soda lime glass at different wavelengths. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing, v. 75, n. 8, p. 3732–3737, apr 1994.
- BANDO, K. et al. Development of high-bright and pure-white LED lamps. **Journal of Light & Visual Environment**, Illuminating Engineering Society of Japan, v. 22, n. 1, p. 2–5, 1998.
- BERGH, A. et al. The promise and challenge of solid-state lighting. **Physics Today**, AIP Publishing, v. 54, n. 12, p. 42–47, dec 2001.

- BISCOE, J.; WARREN, B. E. X-Ray diffraction study of soda-boric oxide glass. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley, v. 21, n. 8, p. 287–293, aug 1938.
- BISHAY, A.; QUADROS, C.; PICCINI, A. Cerium centres in glasses - I. ESR of barium aluminoborate containing  $Ce^{3+}$ . **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 15, p. 109–112, 1974.
- BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent Materials**. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 1994.
- BORN, M.; WOLF, E. **Principles of Optics**. New York, USA: Elsevier S&T, 2013.
- BOULON, G.; BOUDERBALA, M.; SÉRIOT, J. Site selection using laser-induced fluorescence spectroscopy of the  $Eu^{3+}$  probe ions in oxide glass hosts: A review and some new results. **Journal of the Less Common Metals**, Elsevier BV, v. 112, n. 1-2, p. 41–66, oct 1985.
- BRAY, P. J.; O'KEEF, J. G. Nuclear magnetic resonance investigations of structure of alkali borate glasses. **Phys. Chem. Glasses**, v. 2, p. 37–46, 1963.
- BUBNOVA, R. et al. Preparation, crystal structure and thermal expansion of a new bismuth barium borate,  $BaBi_2B_4O_{10}$ . **Journal of Solid State Chemistry**, Elsevier BV, v. 180, n. 2, p. 596–603, feb 2007.
- BUONO-CORE, G.; LI, H.; MARCINIAK, B. Quenching of excited states by lanthanide ions and chelates in solution. **Coordination Chemistry Reviews**, Elsevier BV, v. 99, p. 55–87, mar 1990.
- CAMPBELL, J.; SURATWALA, T. Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier BV, v. 263-264, p. 318–341, mar 2000.
- CARNALL, W. T. et al. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal  $LaF_3$ . **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 90, n. 7, p. 3443–3457, apr 1989.
- CHANTHIMA, N. et al. Development of  $BaO-ZnO-B_2O_3$  glasses as a radiation shielding material. **Radiation Physics and Chemistry**, Elsevier BV, v. 137, p. 72–77, aug 2017.
- CHEN, G. hua et al. Luminescent properties and energy transfer behavior between  $Tm^{3+}$  and  $Dy^{3+}$  ions in co-doped phosphate glasses for white LEDs. **Journal of Luminescence**, Elsevier BV, v. 178, p. 6–12, oct 2016.
- CHEN, S.; ZHU, D. Phase formation and properties of the  $BaO-B_2O_3-SiO_2$  and  $Al_2O_3$  ceramics prepared via an aqueous suspension route. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier BV, v. 536, p. 73–79, sep 2012.
- CHEN, X. et al. Synthesis, crystal structure, spectrum properties, and electronic structure of a new barium aluminoborate,  $Ba_8[(Al_6^{IV})(Al_2^{IV})(Al_2^{V})B_{12}^{III}O_{41}]_{\infty}$ . **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier BV, v. 511, n. 1, p. 74–80, jan 2012.
- CHEN, X. et al. Synthesis and characterization of a new borate  $Ba_6Al_4B_{14}O_{33}$  with building blocks of  $AlO_4$ ,  $Al_4O_{14}$ ,  $BO_3$ ,  $B_6O_{14}$ , and  $B_6O_{13}$ . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 245, p. 174–183, 2017.

- CHEN, Y. et al. Tunable luminescence mediated by energy transfer in  $\text{Tm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$  co-doped phosphate glasses under UV excitation. **Optical Materials**, Elsevier BV, v. 73, p. 535–540, nov 2017.
- CIE. Commission internationale de l'éclairage proceedings. In: (**Cambridge University Press, Cambridge**). [S.l.: s.n.], 1931.
- DAS, S.; YANG, C.-Y.; LU, C.-H. Structural and Optical Properties of Tunable Warm-White Light-Emitting  $\text{ZrO}_2:\text{Dy}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$  Nanocrystals. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley-Blackwell, v. 96, n. 5, p. 1602–1609, feb 2013.
- DELL, W.; BRAY, P.; XIAO, S.  $^{11}\text{B}$  NMR studies and structural modeling of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glasses of high soda content. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier BV, v. 58, n. 1, p. 1–16, oct 1983.
- DEVAKUMAR, B.; HALAPPA, P.; SHIVAKUMARA, C.  $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  co-doped  $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$  phosphor with tunable photoluminescence properties for near-UV WLEDs applications. **Dyes and Pigments**, Elsevier BV, v. 137, p. 244–255, feb 2017.
- DEVLIN, K. et al. A structural study of the sol-gel process by optical fluorescence and decay time spectroscopy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier BV, v. 135, n. 1, p. 8–14, oct 1991.
- DIGONNET, M. J. (Ed.). **Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers**. Marcel Dekker, New York: CRC Press, 2001.
- DIMITROV, V.; KOMATSU, T. An interpretation of optical properties of oxides and oxide glasses in terms of the electronic polarizability and average single bond strength (Review). **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 45, p. 219–250, 2010.
- DOREMUS, R. H. **Glass Science, 2nd Edition**. Nova York, USA: Wiley-Interscience, 1994.
- DU, P.; YU, J. S. Energy transfer mechanism and color controllable luminescence in  $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ -codoped  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$  phosphors. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier BV, v. 653, p. 468–473, dec 2015.
- DUTTA, S.; SHARMA, S. K. Energy transfer between  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{Dy}^{3+} \text{Eu}^{3+}$ -codoped  $\text{Gd}_2\text{MoO}_6$ . **Journal of Materials Science**, Springer Nature, v. 51, n. 14, p. 6750–6760, apr 2016.
- ECKERT, H. Structural characterization of noncrystalline solids and glasses using solid state NMR. **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**, Elsevier BV, v. 24, n. 3, p. 159–293, jan 1992.
- EISBERG, R.; RESNICK, R. **Fisica Quântica**. Rio de Janeiro, Brasil: Elsevier, 1979.
- EL-ADAWY, A. et al. TL dosimetric properties of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  glasses for gamma dosimetry. **Applied Radiation and Isotopes**, Elsevier BV, v. 68, n. 6, p. 1132–1136, jun 2010.
- EL-MALLAWANY, R. A. **Tellurite Glasses Handbook: Physical Properties and Data, Second Edition**. Washington, USA: CRC Press, 2016.

ELKHOLY, M. Thermoluminescence of  $B_2O_3$ - $Li_2O$  glass system doped with MgO. **Journal of Luminescence**, Elsevier BV, v. 130, n. 10, p. 1880–1892, oct 2010.

ELLIOT, S. **Physics of Amorphous Materials**. London, New York: Longman, 1990.

FIGUEIREDO, M. et al. Luminescence quantum efficiency at  $1.5\mu m$  of  $Er^{3+}$ -doped tellurite glass determined by thermal lens spectroscopy. **Optical Materials**, Elsevier BV, v. 35, n. 12, p. 2400–2404, oct 2013.

FILHO, P. C. de S.; SERRA, O. A. Rare earths in brazil: Historical aspects, production, and perspectives. **Química Nova**, GN1 Genesis Network, v. 37, n. 4, p. 753–760, 2014.

FUJITA, S. et al. YAG glass-ceramic phosphor for white LED (I): background and development. In: FERGUSON, I. T. et al. (Ed.). **Fifth International Conference on Solid State Lighting**. [S.l.]: SPIE, 2005.

GAO, G. et al. Tailoring super-broad photoluminescence from  $Eu^{2+}$  and dual-mode  $Eu^{2+}/Eu^{3+}$ -doped alkaline earth aluminoborate glasses through site-similarity and ligand acidity. **Journal of Luminescence**, v. 180, p. 234–240, 2016.

GAO, S. et al. Spectral characteristics and white emission of  $Dy^{3+}/Tm^{3+}$ - $BaLaGa_3O_7$  phosphors. **Journal of Luminescence**, Elsevier BV, v. 178, p. 282–287, oct 2016.

GASIOROWICZ, S. **Quantum Physics, Third Edition**. New York, USA: Wiley, 2003.

GIEHL, J. et al. EPR Study of MnO and  $MnO_2$  doped barium aluminoborate glasses. **J Supercond Nov Magn**, v. 26, p. 2295–2298, 2013.

GOODING, E. J.; TURNER, W. E. S. Study of series of glasses containing sodium oxide, boric oxide, and silica. **Jour. Soc. Glass Tech**, v. 18, p. 32–66, 1934.

GORDON, J. P. et al. Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing, v. 36, n. 1, p. 3–8, jan 1965.

GÓRNY, A. et al. Spectroscopy and energy transfer in lead borate glasses doubly doped with  $Tm^{3+}$  and  $Dy^{3+}$  ions. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Elsevier BV, v. 192, p. 140–145, mar 2018.

GUPTA, P. K. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier BV, v. 195, n. 1-2, p. 158–164, feb 1996.

HAN, J. **Synthesis and Luminescence Properties of Rare Earth Activated Phosphors for near UV-Emitting LEDs for Efficacious Generation of White Light**. Tese (Doutorado) – Universty of California, San Diego, 2013.

HASHIM, S. et al. Luminescence features of dysprosium and phosphorus oxide co-doped lithium magnesium borate glass. **Radiation Physics and Chemistry**, Elsevier BV, v. 137, p. 45–48, aug 2017.

HASNIMULYATI, L. et al. A comparative study of the experimental and the theoretical elastic data of  $Tm^{3+}$  doped zinc borotellurite glass. **Materials Chemistry and Physics**, Elsevier BV, v. 192, p. 228–234, may 2017.

- HEGDE, V. et al. Spectroscopic investigation on europium doped heavy metal borate glasses for red luminescent application. **Applied Physics A**, Springer Nature, v. 123, n. 5, apr 2017.
- HEHLEN, M. P. et al. Spectroscopic properties of Er<sup>3+</sup>- and Yb<sup>3+</sup>-doped soda-lime silicate and aluminosilicate glasses. **Physical Review B**, American Physical Society (APS), v. 56, n. 15, p. 9302–9318, oct 1997.
- HOLONYAK, N.; BEVACQUA, S. F. Coherent (visible) light emission from Ga(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>) junctions. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, v. 1, n. 4, p. 82–83, dec 1962.
- HU, C.; WHINNERY, J. R. New thermo-optical measurement method and a comparison with other methods. **Applied Optics**, The Optical Society, v. 12, n. 1, p. 72, jan 1973.
- HU, J. et al. Tunable luminescence of Dy<sup>3+</sup> single-doped and Dy<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> co-doped tungsten borate glasses. **Optical Materials**, Elsevier BV, v. 38, p. 108–112, dec 2014.
- HUANG, X. et al. Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters. **Chem. Soc. Rev.**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 42, n. 1, p. 173–201, 2013.
- IM, W. B. et al. LaSr<sub>2</sub>AlO<sub>5</sub>, a versatile host compound for Ce<sup>3+</sup> - based yellow phosphors: Structural tuning of optical properties and use in solid-state white lighting. **Chemistry of Materials**, American Chemical Society (ACS), v. 21, n. 13, p. 2957–2966, jul 2009.
- INOKUTI, M.; HIRAYAMA, F. Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 43, n. 6, p. 1978–1989, sep 1965.
- JABŁOŃSKI, A. Über den mechanismus der photolumineszenz von farbstoffphosphoren. **Zeitschrift für Physik**, Springer Nature, v. 94, n. 1-2, p. 38–46, jan 1935.
- JACINTO, C. et al. Thermal properties of barium titanium borate glasses measured by thermal lens technique. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier BV, v. 352, n. 32-35, p. 3577–3581, sep 2006.
- JACINTO, C. et al. Thermal lens and z-scan measurements: Thermal and optical properties of laser glasses – a review. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier BV, v. 352, n. 32-35, p. 3582–3597, sep 2006.
- JAGANNATHAN, R.; RAO, R.; KUTTY, T. Eu<sup>2+</sup> luminescence in MA<sub>3</sub>BO<sub>7</sub> aluminoborates (M=Ca, Sr, Ba). **Materials Research Bulletin**, Elsevier BV, v. 27, n. 4, p. 459–466, apr 1992.
- JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. **Physical Review**, American Physical Society (APS), v. 127, n. 3, p. 750–761, aug 1962.
- KAPOOR, S. et al. Physical properties of barium borate glasses determined over a wide range of compositions. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier BV, v. 270, n. 1-3, p. 215–222, may 2000.
- KHANNA, A. et al. Structural study of bismuth borosilicate, aluminoborate and aluminoborosilicate glasses by <sup>11</sup>B and <sup>27</sup>Al MAS NMR spectroscopy and thermal analysis. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier BV, v. 373-374, p. 34–41, aug 2013.

- KINDRAT, I. et al. Spectroscopic properties of the Ce-doped borate glasses. **Optical Materials**, Elsevier BV, v. 59, p. 20–27, sep 2016.
- KLYUEV, V. P.; PEVZNER, B. Z. **Glass Physics and Chemistry**, Springer Nature, v. 27, n. 1, p. 54–61, 2001.
- KRAMES, M. R. et al. Status and future of high-power light-emitting diodes for solid-state lighting. **Journal of Display Technology**, Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), v. 3, n. 2, p. 160–175, jun 2007.
- KROGH-MOE, J. Interpretation of the infrared spectra of boron oxide and alkali borate glasses. **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 6, p. 46, 1965.
- KUMAR, A. S.; KUMAR, R. A.; BHATTACHARJEE, R. R. Synthesis and optical characterization of  $\text{Tm}^{3+}$  doped  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  for near UV LED based white light. **Journal of Luminescence**, Elsevier BV, v. 182, p. 130–136, feb 2017.
- KUMAR, J. S. et al. Fluorescence characteristics of  $\text{Dy}^{3+}$  ions in calcium fluoroborate glasses. **Journal of Luminescence**, Elsevier BV, v. 130, n. 10, p. 1916–1923, oct 2010.
- LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. [S.l.]: Springer, 2011.
- LAKSHMINARAYANA, G.; YANG, H.; QIU, J. White light emission from  $\text{Tm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$  co-doped oxyfluoride germanate glasses under UV light excitation. **Journal of Solid State Chemistry**, Elsevier BV, v. 182, n. 4, p. 669–676, apr 2009.
- LAYNE, C. B.; LOWDERMILK, W. H.; WEBER, M. J. Multiphonon relaxation of rare-earth ions in oxide glasses. **Physical Review B**, American Physical Society (APS), v. 16, n. 1, p. 10–20, jul 1977.
- LEOW, T. et al. Effects of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$  doping or co-doping on optical and structural properties of  $\text{BaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  phosphor for white LED applications. **Journal of Rare Earths**, Elsevier BV, v. 34, n. 1, p. 21–29, jan 2016.
- LEVY, P. W. et al. Studies on nonmetals during irradiation: V, growth and decay of color centers in barium aluminoborate glasses containing cerium. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley-Blackwell, v. 57, n. 4, p. 176–181, apr 1974.
- LIMA, S. et al. Thermal diffusivity measurements of fluoride glasses using the thermal lens method. **Revista de Física Aplicada e Instrumentação**, v. 12, p. 133–138, 1997.
- LIMA, S. et al. Thermo-optical characterization of tellurite glasses by thermal lens, thermal relaxation calorimetry and interferometric methods. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier BV, v. 352, n. 32-35, p. 3603–3607, sep 2006.
- LIMA, S. et al. Mode-mismatched thermal lens spectrometry for thermo-optical properties measurement in optical glasses: a review. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier BV, v. 273, n. 1-3, p. 215–227, aug 2000.
- LIMA, S. et al. Spectroscopy, thermal and optical properties of  $\text{Nd}^{3+}$ -doped chalcogenide glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier BV, v. 284, n. 1-3, p. 274–281, may 2001.



- LIMA, S. et al. Fluorescence quantum yield of Yb<sup>3+</sup>-doped tellurite glasses determined by thermal lens spectroscopy. **Optical Materials**, v. 63, p. 19–25, 2017.
- LIU, G.; JACQUIER, B. (Ed.). **Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials**. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 2005.
- LIU, L. et al. Thermoluminescence studies of LiBa<sub>2</sub>B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>:RE<sup>3+</sup> (RE=Dy, Tb and Tm). **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Elsevier BV, v. 68, n. 9, p. 1745–1748, sep 2007.
- LIU, S. et al. White luminescence of Tm–Dy ions co-doped aluminoborosilicate glasses under UV light excitation. **Journal of Solid State Chemistry**, Elsevier BV, v. 181, n. 10, p. 2725–2730, oct 2008.
- LOOS, S. et al. Optical properties of down-shifting barium borate glass for CdTe solar cells. **Optical Materials**, Elsevier BV, v. 41, p. 143–145, mar 2015.
- LOOS, S. et al. Temperature-dependent luminescence and energy transfer properties of Tb<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> doped barium borate glasses. **Journal of Luminescence**, Elsevier BV, v. 181, p. 31–35, jan 2017.
- LORENTZ, H. A. **Ann. Phys.**, v. 9, 1880.
- LUEWARASIRIKUL, N. et al. White light emission of dysprosium doped lanthanum calcium phosphate oxide and oxyfluoride glasses. **Optical Materials**, Elsevier BV, v. 66, p. 559–566, apr 2017.
- MacAdam, D. L. Specification of small chromaticity differences. **Journal of the Optical Society of America**, The Optical Society, v. 33, n. 1, p. 18, jan 1943.
- MACFARLANE, A. BEYOND THE IVORY TOWER: A world of glass. **Science**, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 305, n. 5689, p. 1407–1408, sep 2004.
- MARZOUK, M. A.; FAYAD, A. M. Optical band gap and structural study on GeO<sub>2</sub>- and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped barium aluminoborate glasses. **Appl. Phys. A**, v. 122, p. 931, 2016.
- MCCAMY, C. S. Correlated color temperature as an explicit function of chromaticity coordinates. **Color Research & Application**, Wiley-Blackwell, v. 17, n. 2, p. 142–144, apr 1992.
- MESSIAS, D. et al. Thermal and optical properties of Yb<sup>3+</sup> -and Nd<sup>3+</sup> -doped phosphate glasses determined by thermal lens technique. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), v. 43, n. 9, p. 751–757, sep 2007.
- MEZA-ROCHA, A. et al. White light generation in Tb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup>/Dy<sup>3+</sup> triply-doped Zn(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> glass. **Optical Materials**, v. 51, n. Supplement C, p. 128 – 132, 2016.
- MEZA-ROCHA, A. et al. White light generation through Zn(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> glass activated with Eu<sup>3+</sup> and Dy<sup>3+</sup>. **Journal of Luminescence**, Elsevier BV, v. 176, p. 235–239, aug 2016.
- MEZA-ROCHA, A. et al. Blue and white light emission in Tm<sup>3+</sup> and Tm<sup>3+</sup>/Dy<sup>3+</sup> doped zinc phosphate glasses upon UV light excitation. **Optical Materials**, v. 58, n. Supplement C, p. 183 – 187, 2016.

- MHAREB, M. et al. Effect of Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impurities on the physical, optical and thermoluminescence properties of lithium borate glass. **Journal of Luminescence**, Elsevier BV, v. 177, p. 366–372, sep 2016.
- MISHRA, L. et al. White light emission and color tunability of dysprosium doped barium silicate glasses. **Journal of Luminescence**, v. 169, n. Part A, 2016.
- MOELLER, T. **The Chemistry of the Lanthanides**. Oxford, Reino Unido: Elsevier, 1975.
- MORENO, E.; REYES, P.; ROS, J. M. de la. Time-resolved fluorescence spectroscopy with LabView. In: **Modeling, Programming and Simulations Using LabVIEW<sup>TM</sup> Software**. [S.l.]: InTech, 2011.
- NAKAMURA, S.; FASOL, G. **The Blue Laser Diode**. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 1997.
- NERY, S. M. D. et al. Luminescence quenching by iron in barium aluminoborate glasses. **Physical Review B**, American Physical Society (APS), v. 49, n. 6, p. 3760–3765, feb 1994.
- OFELT, G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 37, n. 3, p. 511–520, aug 1962.
- OOMEN, E.; DONGEN, A. van. Europium (III) in oxide glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier BV, v. 111, n. 2-3, p. 205–213, nov 1989.
- OSIPOV, A. A. et al. Coordination state of aluminum and boron in barium aluminoborate glass. **Glass Physics and Chemistry**, Pleiades Publishing Ltd, v. 42, n. 3, p. 230–237, may 2016.
- OSRAM. **Color Calculator. Versão 7.15**. [S.l.], 2015. Disponível em: <<https://www.osram.us>>.
- PADMAJA, G.; KISTALAH, P. Infrared and raman spectroscopic studies on alkali borate glasses: Evidence of mixed alkali effect. **The Journal of Physical Chemistry A**, American Chemical Society (ACS), v. 113, n. 11, p. 2397–2404, mar 2009.
- PAUL, A. **Chemistry of Glasses**. 1. ed. London, UK: Springer, 1990.
- PAUL, A.; YEE, N. Spectroscopy, oxidation-reduction behaviour and DC conductivity of a vanadium-containing barium aluminoborate glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier BV, v. 24, n. 2, p. 259–276, jul 1977.
- PEIXOTO, S. M. B. **Síntese e Caracterização de vidros e fósforos do sistema bário-aluminato de cálcio dopados com Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. Tese (Doutorado) – UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO, 2014.
- PEKGÖZLÜ, İ.; SEYYIDOĞLU, S.; TAŞCIOĞLU, S. A novel blue-emitting phosphor: BaAl<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Pb<sup>2+</sup>. **Journal of Luminescence**, Elsevier BV, v. 128, n. 9, p. 1541–1543, sep 2008.
- PERNICE, P. et al. Structure and crystallization behavior of glasses in the BaO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier BV, v. 258, n. 1-3, p. 1–10, nov 1999.
- PISARSKA, J. Optical properties of lead borate glasses containing Dy<sup>3+</sup> ions. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 21, n. 28, p. 285101, jun 2009.

- POLYAKOVA, I. G. et al. Application of the constant stoichiometry grouping concept to the raman spectra of BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses. **Physics and Chemistry of Glasses European Journal of Glass Science and Technology B**, v. 51, p. 52–58, 2010.
- PONTUSCHKA, W. M.; ISOTANI, S.; PICCINI, A. Optical and thermal bleaching of x-irradiated barium aluminoborate glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley-Blackwell, v. 70, n. 1, p. 59–64, jan 1987.
- PONTUSCHKA, W. M. et al. EPR and kinetic studies of hydrogen centers in aluminoborate glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley-Blackwell, v. 65, n. 10, p. 519–523, oct 1982.
- POWELL, R. C. **Physics of Solid-State Laser Materials**. [S.l.]: Springer, New York, 1998.
- PROKIC, M. Individual monitoring based on magnesium borate. **Radiation Protection Dosimetry**, Oxford University Press (OUP), v. 125, n. 1-4, p. 247–250, dec 2006.
- PYE, L. D.; FRECHETTE, V. D.; KREIDL, N. J. **Borate Glasses**. [S.l.]: Springer US, 2012.
- QUEIROZ, T. de et al. New fluorophosphate glasses co-doped with Eu<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> as candidates for generating tunable visible light. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier BV, v. 647, p. 315–321, oct 2015.
- RAO, K. V. et al. Optical spectroscopy of Dy<sup>3+</sup> doped borate glasses for luminescence applications. **Journal of Molecular Structure**, Elsevier BV, v. 1094, p. 274–280, aug 2015.
- RAO, M. V.; SHANMUGAVELU, B.; KUMAR, V. R. K. Optical absorption and photoluminescence studies of Dy<sup>3+</sup> doped alkaline earth bismuth borate glasses. **Journal of Luminescence**, Elsevier BV, v. 181, p. 291–298, jan 2017.
- RAWSON, H. **Properties and Applications of Glass (Glass science & technology)**. [S.l.]: Elsevier Science Ltd, 1980.
- REDDY, B. N. K. et al. Optical characterization of Eu<sup>3+</sup> ion doped alkali oxide modified borosilicate glasses for red laser and display device applications. **Ceramics International**, Elsevier BV, v. 43, n. 12, p. 8886–8892, aug 2017.
- REIS, S. T. dos et al. Properties and structural features of iron doped BABAL glasses. **Materials Research**, FapUNIFESP (SciELO), v. 6, n. 3, p. 389–394, jun 2003.
- REISFELD, R.; ZIGANSKY, E.; GAFT, M. Europium probe for estimation of site symmetry in glass films, glasses and crystals. **Molecular Physics**, Informa UK Limited, v. 102, n. 11-12, p. 1319–1330, jun 2004.
- ROCHA, M. da et al. Depolarization currents and low-frequency measurements in x-ray irradiated barium aluminoborate glasses. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, Elsevier BV, v. 218, p. 183–188, jun 2004.
- ROCHA, M. da; PONTUSCHKA, W.; BLAK, A. Radiation induced capacitance in barium aluminoborate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier BV, v. 321, n. 1-2, p. 29–36, jun 2003.

- SADDEEK, Y. B.; LATIF, L. E. Effect of  $\text{TeO}_2$  on the elastic moduli of sodium borate glasses. **Physica B: Condensed Matter**, Elsevier BV, v. 348, n. 1-4, p. 475–484, may 2004.
- SAEED, A.; ELBASHAR, Y. H.; SHAZLY, R. M. E. Optical properties of high density barium borate glass for gamma ray shielding applications. **Optical and Quantum Electronics**, Springer Nature, v. 48, n. 1, dec 2015.
- SALAMA, S.; EL-BATAL, H. Microhardness of phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier BV, v. 168, n. 1-2, p. 179–185, feb 1994.
- SALEH, B. E. A.; TEICH, M. C. **Fundamentals of Photonics**. New York, USA: Wiley John + Sons, 2007.
- SAMPAIO, J. et al. Thermo-mechanical and optical properties of calcium aluminosilicate glasses doped with  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$ . **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier BV, v. 273, n. 1-3, p. 239–245, aug 2000.
- SANGHERA, J. S.; SHAW, L.; AGGARWAL, I. D. Applications of chalcogenide glass optical fibers. **Comptes Rendus Chimie**, Elsevier BV, v. 5, n. 12, p. 873–883, dec 2002.
- SCHOLZE, H. **Le Verre: nature, structure et propriétés ["Glas, Natur, Struktur und Eigenschaften"]**. [S.l.]: Institut du verre [34, rue Michel-Ange], 1980.
- SCHUBERT, E. F. Solid-state light sources getting smart. **Science**, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 308, n. 5726, p. 1274–1278, may 2005.
- SCHUBERT, E. F. **Light-Emitting Diodes**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2006.
- SESHAGIRI, T. et al. Spectroscopic and luminescence studies of thulium doped strontium borate glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier BV, v. 356, n. 20-22, p. 1032–1036, may 2010.
- SHAMSHAD, L. et al. Development of  $\text{Li}_2\text{O-SrO-GdF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  oxyfluoride glass for white light LED application. **Journal of Molecular Structure**, Elsevier BV, v. 1125, p. 601–608, dec 2016.
- SHAMSHAD, L. et al. Photoluminescence and white light generation behavior of lithium gadolinium silicoborate glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier BV, v. 695, p. 2347–2355, feb 2017.
- SHANMUGAVELU, B.; KUMAR, V. R. K. Luminescence studies of  $\text{Dy}^{3+}$  doped bismuth zinc borate glasses. **Journal of Luminescence**, v. 146, n. Supplement C, p. 358 – 363, 2014.
- SHELBY, J. E. Thermal expansion of mixed-alkali germanate glasses. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing, v. 46, n. 1, p. 193–196, jan 1975.
- SHELBY, J. E. **Introduction to Glass Science and Technology**. 1. ed. [S.l.]: Royal Society Of Chemistry, 1997.
- SHELDON, S. J.; KNIGHT, L. V.; THORNE, J. M. Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model. **Applied Optics**, The Optical Society, v. 21, n. 9, p. 1663, may 1982.

- SHEN, J.; LOWE, R. D.; SNOOK, R. D. A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry. **Chemical Physics**, Elsevier BV, v. 165, n. 2-3, p. 385–396, sep 1992.
- SNOOK, R. D.; LOWE, R. D. Thermal lens spectrometry. a review. **The Analyst**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 120, n. 8, p. 2051, 1995.
- SONG, P.; ZHANG, C.; ZHU, P. Enhanced solar photons harvesting of a-SiC:h solar cells with ZBLA fluoride glasses containing rare earth ions. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier BV, v. 678, p. 65–69, sep 2016.
- SRISITTIPOKAKUN, N.; KAEWKHAO, J. Optical and luminescence properties of Dy<sup>3+</sup> doped sodium silicate glass. In: . [S.l.]: Author(s), 2017.
- STEBBINS, J. F. et al. Temperature effects on non-bridging oxygen and aluminum coordination number in calcium aluminosilicate glasses and melts. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Elsevier BV, v. 72, n. 3, p. 910–925, feb 2008.
- STEUDEL, F. et al. Quantum efficiency and energy transfer processes in rare-earth doped borate glass for solid-state lighting. **Journal of Luminescence**, Elsevier BV, v. 170, p. 770–777, feb 2016.
- SUN, K.-H. FUNDAMENTAL CONDITION OF GLASS FORMATION. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley, v. 30, n. 9, p. 277–281, sep 1947.
- SWAPNA, K. et al. Optical absorption and luminescence characteristics of Dy<sup>3+</sup> doped Zinc Alumino Bismuth Borate glasses for lasing materials and white LEDs. **Journal of Luminescence**, Elsevier BV, v. 139, p. 119–124, jul 2013.
- SWAPNA, K. et al. Luminescence characterization of Eu<sup>3+</sup> doped Zinc Alumino Bismuth Borate glasses for visible red emission applications. **Journal of Luminescence**, Elsevier BV, v. 156, p. 80–86, dec 2014.
- TAHERI, B. et al. Effects of the structure and composition of lead glasses on the thermal lensing of pulsed laser radiation. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 71, p. 3693–3700, april 1992.
- TANABE, S. et al. Upconversion and local structure of Er<sup>3+</sup> doped aluminate glasses. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, Ceramic Society of Japan, v. 101, n. 1169, p. 78–83, 1993.
- TANABE, S. et al. Compositional dependence of judd-ofelt parameters of Er<sup>3+</sup> ions in alkali-metal borate glasses. **Physical Review B**, American Physical Society (APS), v. 46, n. 6, p. 3305–3310, aug 1992.
- TIEGEL, M. et al. Youngs modulus, vickers hardness and indentation fracture toughness of alumino silicate glasses. **Ceramics International**, Elsevier BV, v. 41, n. 6, p. 7267–7275, jul 2015.
- UHLMANN, D.; SHAW, R. The thermal expansion of alkali borate glasses and the boric oxide anomaly. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier BV, v. 1, n. 5, p. 347–359, aug 1969.

- UNESCO. Relatório final: The international year of light and light-based technologies 2015 - a successful community partnership for global outreach. In: SOCIETY, E. P. (Ed.). [S.l.: s.n.], 2015.
- VARSHNEYA, A. K. **Fundamentals of Inorganic Glasses**. [S.l.]: ACADEMIC PR INC, 1993.
- VLECK, J. H. V. The puzzle of rare-earth spectra in solids. **The Journal of Physical Chemistry**, American Chemical Society (ACS), v. 41, n. 1, p. 67–80, jan 1937.
- VOLF, M. B. **Mathematical Approach to Glass (Glass Science and Technology)**. [S.l.]: Elsevier Science Ltd, 1988. v. 9.
- WANG, J.; VOGEL, E.; SNITZER, E. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices. **Optical Materials**, Elsevier BV, v. 3, n. 3, p. 187–203, aug 1994.
- WARNER, D.; RAWSON, H. The effect of glass composition on the mean dispersion of barium borate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier BV, v. 29, n. 2, p. 231–237, aug 1978.
- WARREN, B. E. Summary of work on atomic arrangement in glass. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley-Blackwell, v. 24, n. 8, p. 256–261, aug 1941.
- WERTS, M. H. V.; JUKES, R. T. F.; VERHOEVEN, J. W. The emission spectrum and the radiative lifetime of eu3 in luminescent lanthanide complexes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 4, n. 9, p. 1542–1548, mar 2002.
- WYBOURNE, B. G. **Spectroscopic Properties of Rare Earths**. [S.l.]: Interscience Publishers, 1965.
- XIONG, H. et al. High-efficiency fluorescence radiation of Dy<sup>3+</sup> in alkaline earth borate glasses. v. 153, p. 227–232, 09 2014.
- YASAKA, P.; KAEWKHAO, J. Luminescence from lanthanides-doped glasses and applications: A review. In: **2015 4th International Conference on Instrumentation, Communications, Information Technology, and Biomedical Engineering (ICICI-BME)**. [S.l.]: Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), 2015.
- YASAKA, P.; KAEWKHAO, J. White emission materials from glass doped with rare earth ions: A review. **AIP Conference Proceedings**, v. 1719, n. 1, p. 020002, 2016.
- YATSIMIRSKII, K.; DAVIDENKO, N. Absorption spectra and structure of lanthanide coordination compounds in solution. **Coordination Chemistry Reviews**, Elsevier BV, v. 27, n. 3, p. 223–273, mar 1979.
- YEH, C. **Applied Photonics**. [S.l.]: Elsevier Science, 1994.
- YU, Y. et al. Ce-Tb-Mn co-doped white light emitting glasses suitable for long-wavelength UV excitation. **Optics Express**, The Optical Society, v. 19, n. 20, p. 19473, sep 2011.
- ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. **Journal of the American Chemical Society**, American Chemical Society (ACS), v. 54, n. 10, p. 3841–3851, oct 1932.

ZAMAN, F. et al. Optical and luminescence properties of  $\text{Li}_2\text{O-Gd}_2\text{O}_3\text{-MO-B}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$  (MO=  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , BaO) glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier BV, v. 676, p. 275–285, aug 2016.

ZARZYCKI, J. **Glasses and Amorphous Materials (Materials Science and Technology)**. [S.l.]: John Wiley & Sons Inc, 1991. v. 18.

ZHANG, J. C. et al. White light emitting glasses. **Journal of Solid State Chemistry**, Elsevier BV, v. 93, n. 1, p. 17–29, jul 1991.

ZHANG, R.; TASKINEN, P. Experimental investigation of liquidus and phase stability in the BaO–SiO<sub>2</sub> binary system. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier BV, v. 657, p. 770–776, feb 2016.

ZHAO, P.; KROEKER, S.; STEBBINS, J. F. Non-bridging oxygen sites in barium borosilicate glasses: results from <sup>11</sup>B and <sup>17</sup>O NMR. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier BV, v. 276, n. 1-3, p. 122–131, oct 2000.

ZHU, X.; PEYGHAMBARIAN, N. High-power zblan glass fiber lasers : Review and prospect. **Advances in OptoElectronics**, v. 2010, 2010.

**Apêndice: Produção bibliográfica  
decorrente desta tese**





## Thermo-optical and structural properties of barium aluminoborate glasses

G.N. Carneiro, H. Vargas, J.A. Sampaio\*

Laboratório de Ciências Físicas, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, CEP 28013-602, Campos dos Goytacazes, RJ, Brazil

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 22 May 2018

Received in revised form 29 October 2018

Accepted 3 November 2018

Available online xxx

#### Keywords:

Borate glass

Aluminoborate barium

Glass structure

Thermal lens

Non-bridging oxygen

### ABSTRACT

In this work, we have prepared 22 barium aluminoborate glass compositions and investigated their thermo-optical and structural properties. The non-hygroscopic glass composition  $(71 - x) \text{B}_2\text{O}_3 \cdot (20 + x) \text{BaO} \cdot 9 \text{Al}_2\text{O}_3$  with  $x=0, 5, 10, 15,$  and  $20$  (%mol) presented high transparency in the visible to near-infrared region of about 80%. X-ray diffraction patterns have shown no crystalline phase and indicated a structural change feature. As BaO content increases from 20 to 40 mol%, the density increased from 2.82 to  $3.696 \text{ g/cm}^3$  whereas Vickers hardness decrease from  $H_V=5.3$  to 4.2 GPa. The FTIR curves indicate three main regions concerning B—O—B,  $\text{BO}_4$ , and  $\text{BO}_3$  units. Refractive index measured at 546 nm varied from 1.5611 to 1.6371, whereas  $dn/dT$  remained almost constant i.e.  $1.69 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ . Thermal Diffusivity obtained by thermal lens technique indicated a decreased from  $3.4$  to  $2.8 \text{ cm}^2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  as BaO is added to the glass compositions. The results indicate that non-bridging oxygen plays an important effect on glass physical properties.

© 2018.

### 1. Introduction

Borate glasses are an interesting class of material due to their high transparency in ultraviolet, visible and infrared region of the electromagnetic spectrum. They also present low melting point temperatures, good thermal stability at high temperatures, piezoelectric and non-linear optical properties. Some compositions can solubilize large amounts of rare earth  $RE^{3+}$  ions, which is envisaged for photonic applications [1–3].

Glasses in the  $\text{BaO—B}_2\text{O}_3$  system are easy to prepare and have low-cost compared to other glass systems. However, hygroscopicity and dissolution in water [4] are their main drawbacks, which can be avoided by adding alkaline ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ), earth-alkaline ( $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ) or  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oxides in the glass composition. These elements can act as glass network modifier or as glass former by improving their thermal, mechanical and chemical stability. While BaO lowers the melting temperature [5–9], alumina has opposite effect [2,3,9–11]. Thus, the challenge is to find an optimized composition that aggregate low melting temperature, good chemical stability and has good thermo-optical and mechanical properties [12–14]. To our best knowledge, physical properties of stable barium borate glasses are still scarce.

In this work, a series of barium aluminoborate glass compositions were investigated to verify their viability as rare earth ions host. We have studied the glass samples proneness to hygroscopicity, their optical, thermo-optical, structural, and mechanical properties. The results have shown that BaO content in the glass composition leads to non-bridging oxygen formation that affects their physical properties.

### 2. Experimental procedures

Barium aluminoborate glass (BaBAI) samples were prepared using reagent grade powders (Alfa Aesar):  $\text{BaCO}_3$  (99.95%),  $\text{BH}_3\text{O}_3$  (99.99%) and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99.997%). The investigated compositions melted in air, below  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  are given in Fig. 1. The compositions labeled as hygroscopic and non-hygroscopic, could be melted at  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  due to their lower alumina content. The frits of 20 g were melted in an electric furnace, in Pt-Rh crucibles, for 30 min. The melts were poured out onto a preheated graphite plate at  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Due to borate glasses tendency towards immiscibility, the obtained samples were ground and homogenized in an agate mortar, with subsequent remelting for 15 min. This procedure was repeated twice again to obtain homogeneous clear glass. Afterwards, the samples were heat treated at  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  for 6 h and let cool down to room temperature to eliminate inner stresses. The samples were cut in slabs of about 2–3 mm thick and optically polished or powdered according to characterization techniques requirement.

X ray diffraction (XRD) patterns were collected on powdered samples by an Ultima IV Rigaku diffractometer operating at  $1.5418 \text{ \AA}$ , employing  $\text{Cu K}\alpha$  radiation, from  $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$  and  $0.03^\circ/\text{s}$  steps. Density measurements were performed at room temperature,  $24 \text{ }^\circ\text{C}$ , using Archimedes buoyancy method with distilled water as immersion liquid. The density,  $\rho$ , besides depending on the packing space with mass, it depends at some degree on the atom weight. The molar volume was calculated as  $V_M = M/\rho$ , where  $M = \sum x_i M_i$ , is the molar weight of glass, i.e. the fraction of each constituent ( $x_i$ ) multiplied by the their respective molecular weight ( $M_i$ ). Since the investigated samples consist of components with dissimilar weights, according to Sholze [15], it is more convenient to compare the glasses on the basis of molar volume  $V_{1,g}$  related per 1 g atom of oxy-

\* Corresponding author.

Email address: jsampaio@uenf.br (J.A. Sampaio)

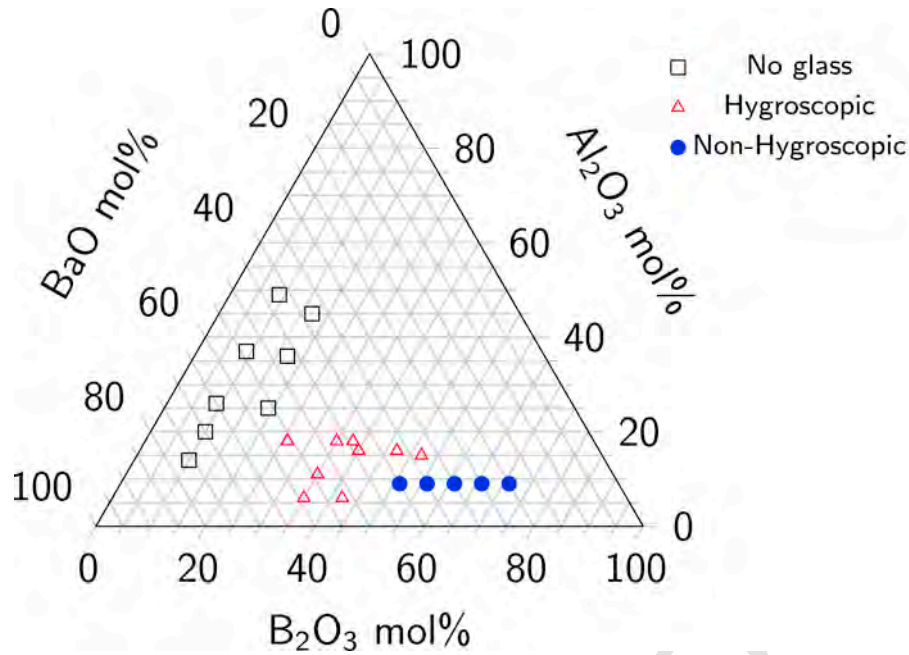


Fig. 1. Ternary phase diagram in the Ba—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system displaying the sample compositions that have been melted under 1500 °C.

**Table 1**  
Compositions of non-hygroscopic glass samples, acronym and BaO/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio.

Acronymy	Compositions (mol %)			BaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ratio
	BaO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
20BaBAI	20	71	9	0.282
25BaBAI	25	66	9	0.379
30BaBAI	30	61	9	0.492
35BaBAI	35	56	9	0.625
40BaBAI	40	51	9	0.784

gen, expressed in cm<sup>3</sup>/g atom of O<sup>2-</sup>, which can be calculated from the equation  $V_{1,g} = V_M/n_{O^{2-}}$ . Here,  $n_{O^{2-}} = \sum x_i n_{O_i}$ , where  $n_{O_i}$  is the number of oxygen in each oxide component. Vickers microhardness ( $H_V$ ) measurements were performed in a HMV-2 Shimadzu indenter, with a 300g charge for 10s. At least 7 indentations were made for each sample following ASTM E384-99 procedure. The Thermal diffusivity, D, values were measured in 3 different positions of each sample and with 3 different laser power for each position, by using the mode mismatched thermal lens technique configuration [16]. An argon laser (Coherent Innova 308C) operating in 514nm was used to excite the sample whereas a He-Ne laser operating at 632.8nm was used as a probe beam. At the minimum 10 independent measurements of refractive index, for each sample, were carried out in an Atago DR-M4/1550 multi-wavelength Abbe refractometer, from 20 °C up to about 70 °C. The absorbance and transmittance curves were obtained in a Perkin Elmer Lambda 1050 spectrometer from 250 up to 1000 nm. The FTIR curves were acquired on glass sample powder mixed with KBr by a Shimadzu IRAffinity-1 spectrophotometer from 400 to 4000 cm<sup>-1</sup>.

### 3. Results and discussions

As can be seen in Fig. 1, among 22 investigated compositions, only those samples with stoichiometry given in Table 1 presented to be non-hygroscopic, with good optical quality and high transparency. Samples whose B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content varied from 25 to 50 mol%, presented

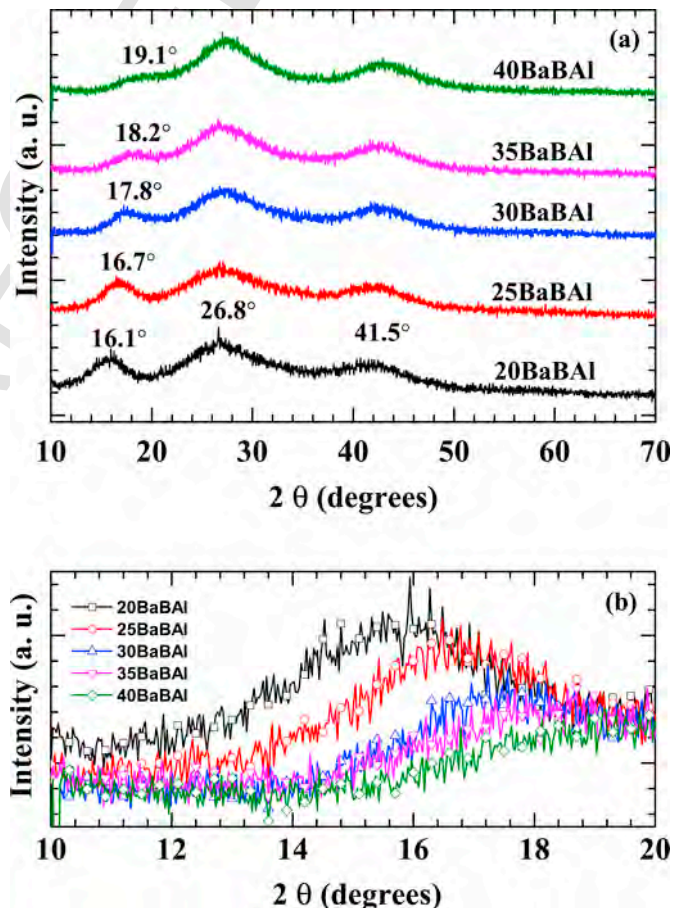


Fig. 2. X-ray diffraction patterns obtained on BaBAI glass samples. In a) It can be notice three halo due to glassy state. In b) It is displayed a close up of the first halo showing a decrease in intensity and a shift towards higher 2θ degree.

**Table 2**

Physical properties of BaBAI glasses as a function of BaO Content.  $\rho$  is the density,  $M$  is the molar weight of glass,  $\bar{n}_O$  is the oxygen mean value,  $V_M$  is molar volume,  $V_{1,g}$  is the glass molar volume per 1 g of oxygen,  $H_V$  Vicker's hardness, and  $D$  is the thermal diffusivity.

Sample	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$M$ (g/mol)	$\bar{n}_{O_2}$	$V_M$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$V_{1,g}$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$H_V$ GPa	$D$ (10 <sup>-3</sup> cm <sup>2</sup> /s)
20BaBAI	2.82±0.02	89.2506	2.6	31.65	12.173	5.3±0.4	3.4±0.3
25BaBAI	3.03±0.01	93.4374	2.5	30.84	12.335	5.1±0.3	3.1±0.2
30BaBAI	3.308±0.006	97.6241	2.4	29.51	12.296	4.7±0.3	2.97±0.05
35BaBAI	3.503±0.006	101.8108	2.3	29.06	12.637	4.4±0.2	2.8±0.1
40BaBAI	3.696±0.007	105.9975	2.2	28.68	13.036	4.2±0.2	2.75±0.04

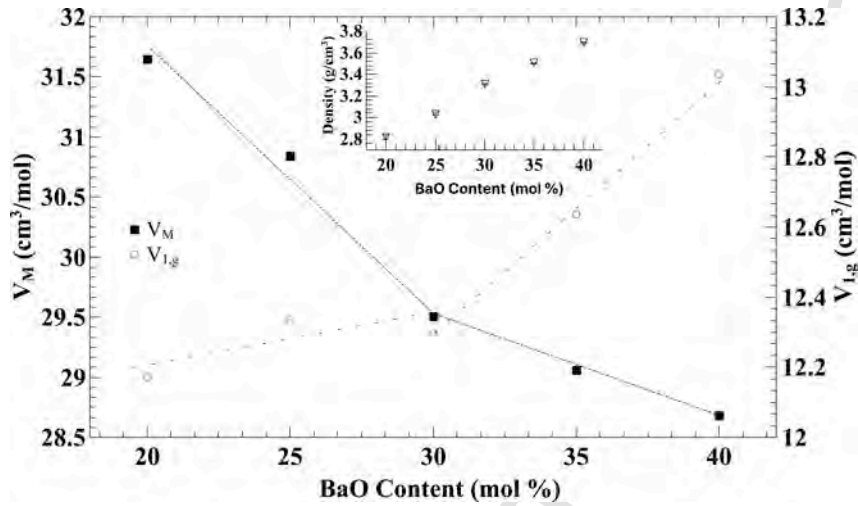


Fig. 3. Molar volume and glass molar volume of BaBAI samples. In the inset it is depicted the density behaviour as a function of BaO content.

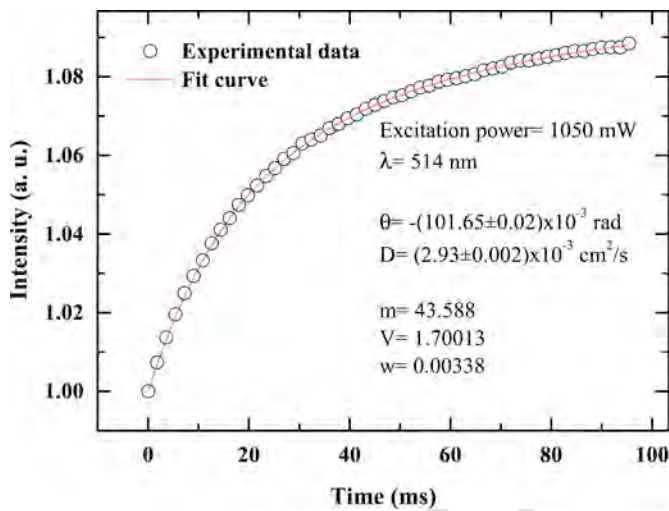


Fig. 4. Thermal lens transient obtained on 30 BaBAI samples, excitation power of 1.05 W  $\lambda_{exc}$  = 514 nm and  $\lambda_{probe}$  = 632.8 nm.

to be crystal clear but prone to hygroscopy. In fact, when the hygroscopic labeled samples have been submerged into distilled water for a couple of hours, they turned out opaque and eventually dissolved after a couple of days. On the other hand, the formed liquids at 1500 °C of samples with  $B_2O_3 < 20$  mol% had no fluidity enough to be poured out from crucible, and crystallization occurred. This indicates that even higher temperatures or a more rapid quenching to cool down the liquid might be used to get a glassy material. Taking these facts into

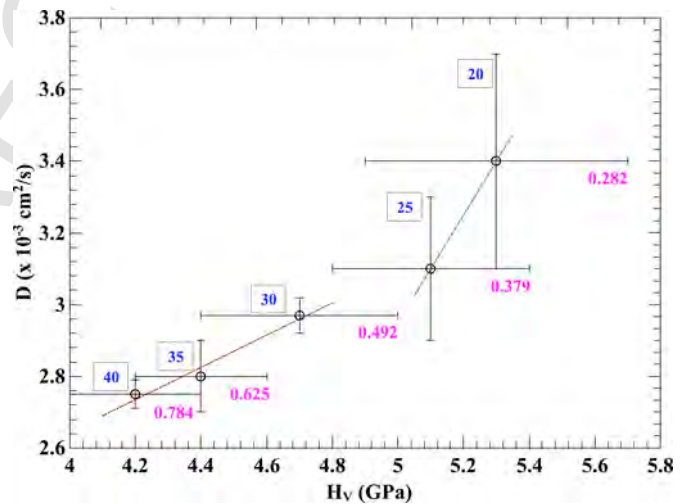


Fig. 5. Thermal Diffusivity vs. Vicker's Hardness. Framed numbers represent the amount of BaO, whereas the frameless numbers represent the BaO/BO ratio.

account, only the physical properties of non-hygroscopic samples were studied in this work.

In Fig. 2 it is depicted the XRD patterns of investigated samples. It is possible to notice three broad halos due their glassy state. For 20BaBAI sample these halos are centered in the  $2\theta$  axis at 16.1, 26.8 and 41.5°. As BaO content increases from 20 to 40 mol%, the center of the first halo is shifted towards higher  $2\theta$  degree, i.e., 16.1, 16.7, 17.8, 18.2 and 19.1°, and their intensities decreases, as depicted in

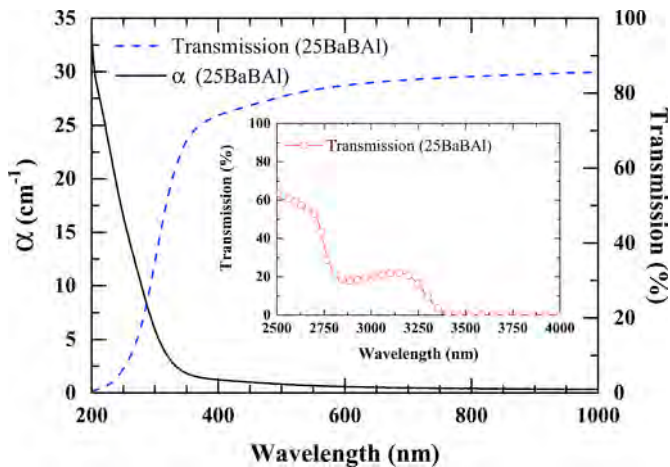


Fig. 6. Transmittance and optical absorption coefficient obtained on 25BaBaI sample in the visible to near-infrared region. Sample thickness of 1.6 mm.

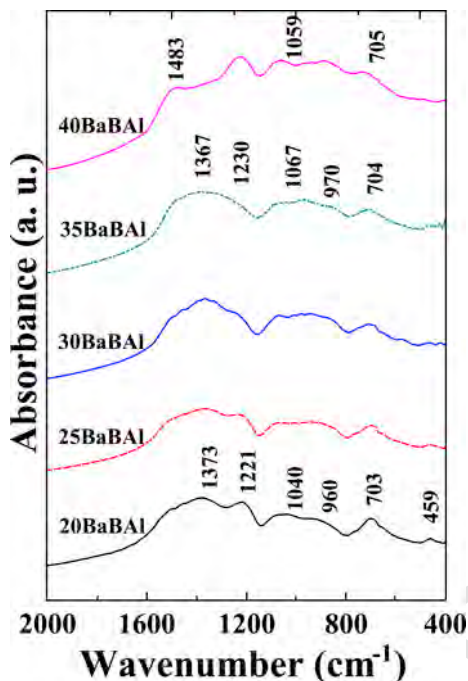


Fig. 7. FTIR curves of BaBaI samples, where varied from 20 to 40 mol% BaO.

Fig. 2b. This feature can be associated to a structural change of the glass network, possibly due to the so called boron anomaly [17].

In Table 2 it is summarized the results of density, molar volume  $V_M$  and molar volume  $V_{1,g}$  related per 1 g atom of oxygen. The  $B_2O_3$  replacement by BaO causes a linear increase in  $\rho$ , from 2.82 to 3.696 g/cm<sup>3</sup>, as depicted in the inset of Fig. 3. This density behaviour can be explained taking into account the molar weight of the glass constituents, where Ba atoms is about 10 times heavier than B atoms. However,  $V_M$  and  $V_{1,g}$  have dissimilar behaviour. Whereas  $V_M$  decreases of about 10%, from 31.65 to 28.68 cm<sup>3</sup>/mol, the  $V_{1,g}$  values increases from 12.173 to 13.036 cm<sup>3</sup>/mol, i.e. a variation of about 7%. The  $V_{1,g}$  values plotted versus BaO concentration, Fig. 3, shows

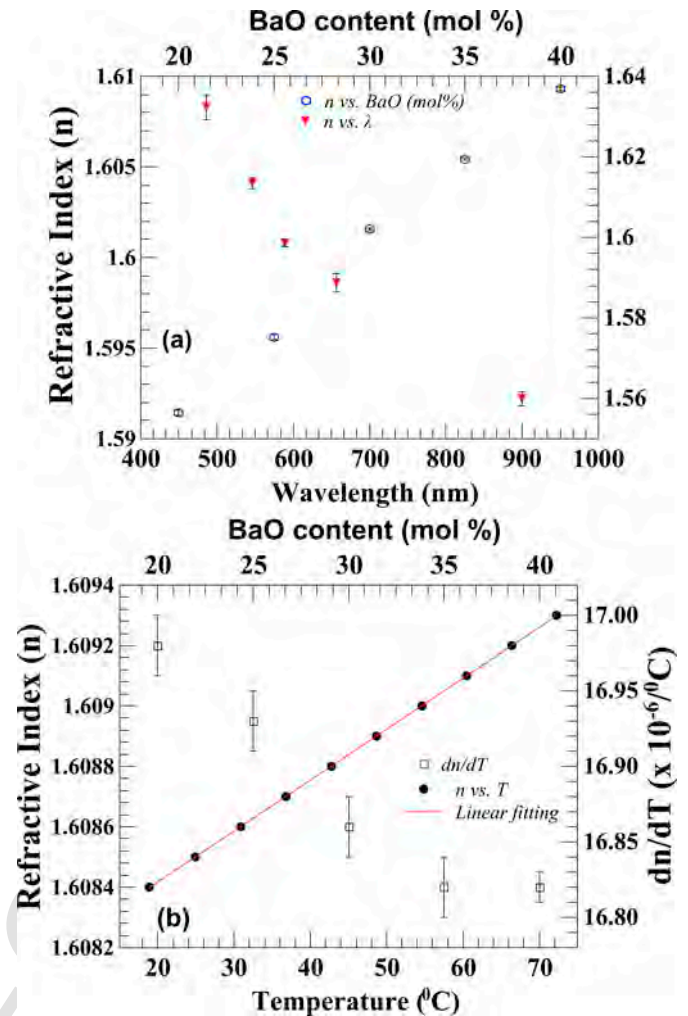


Fig. 8. In (a) refractive index as a function of BaO content and versus wavelength. In (b) refractive index vs. temperature measure on 30BaBaI glass sample and  $dn/dT$  as a function of BaO content. Measurements performed on 3 mm thick BaBaI glass slabs.

two region, the first one shows a smooth slope compared to the second region, respectively 20–25 and 30–40 mol% of BaO. According to Volf [18] a curve more or less parallel with the abscissa indicates that all atoms of electro-positive elements are located in the cavity of the glass former, in this case boron triangular or tetrahedral units. Besides, as BaBaI glass samples have 9 mol% of  $Al_2O_3$  in their composition, it is also possible that an isomorphous substitution occurs in the glass network, mostly because of the Al intermediate-former glass behaviour. The  $V_{1,g}$  ascending curve is an indication that the glass network is expanded by the entry of BaO. This discontinuity in the region between 25 and 30 mol% of BaO is also observed when other properties are measured such as thermal diffusivity and hardness.

In Fig. 4 it is showed the thermal lens signal for 30BaBaI glass sample excited by 1.05 W laser beam power. It is worth mentioning that all samples presented similar behaviour with different  $t_c$  values only. The solid line corresponds to the data fitting to the theoretical expression for the thermal lens signal [19], as given by the probe beam intensity  $I(t)$ , i.e.

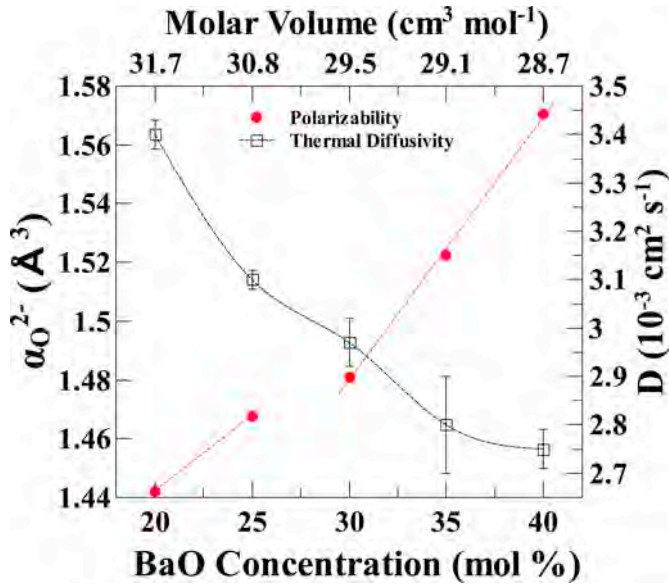


Fig. 9. Thermal diffusivity and oxygen electronic polarizability as a function of BaO content obtained on BaBAI glass samples. The dashed lines are drawn to guide the eye.

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[ \frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2] \frac{t_c}{2t} + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2$$

with,

$$\begin{aligned} m &= \left( \frac{\omega_{1p}}{\omega_e} \right)^2; V \\ &= \frac{Z_1}{Z_c} \text{ when } Z_1 \\ &\gg Z_c; t_c \\ &= \frac{\omega_e^2}{4D}; \theta \\ &= -\frac{P_e A_e l_0}{K \lambda_p} \frac{ds}{dT}, \end{aligned} \quad (2)$$

where,  $\omega_{1p}/\omega_e$  is the ratio of the beam spot sizes, respectively probe and excitation radius, in the sample position.  $Z_1$  is the distance be-

tween the probe beam waist and the sample,  $Z_c$  is the confocal distance of the beam probe,  $P_e$  is the excitation laser power,  $A_e$  is the sample optical absorption coefficient at the excitation wavelength,  $l_0$  is the sample thickness,  $K$  is the sample thermal conductivity,  $\lambda_p$  is the probe beam wavelength,  $D$  is the sample thermal diffusivity. The term  $ds/dT$  in the expression for  $\theta$  denotes the rate of change of the optical path within the sample with the temperature. The thermal diffusivity  $D$  is obtained from the thermal lens signal buildup by fitting the experimental data to Eq. (1). Once the characteristic time constant of the thermal lens  $t_c$  is obtained it is possible to calculate  $D$ . An evidence of high transparency of BaBAI glasses is the intense laser energy that was necessary to obtain a 10% shift of thermal lens signal.

The thermal diffusivity values,  $D$ , decreases from  $3.4 \pm 0.3$  to  $2.75 \pm 0.04 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ . According to Zhao [20], divalent Ba ions have a higher field strength compared to Boron group. Once, the addition of BaO into borate glass composition promotes  $\text{BO}_3$  conversion to  $\text{BO}_4$  units, there is a formation of non-bridging Oxygen (NBO). A similar dependence on BaO content is observed on Vicker's hardness values obtained on BaBAI glass samples. In fact, there is a decrease in  $H_V$  values from  $5.3 \pm 0.4 \text{ GPa}$  to  $4.2 \pm 0.2 \text{ GPa}$ . This relationship is more evidenced in Fig. 5 where it is depicted the thermal diffusivity versus Vicker's Hardness. The error bars of  $D$  and  $H_V$  give the measurement uncertainties, which can be attributed to small variations on sample thickness, parallelism and inhomogeneities of glass. Both properties decrease of about 20% as BaO is added to the samples, which is an indication that Ba atoms act as glass network modifiers. Usually, the thermal diffusivity is almost constant when the substitute element acts as glass former, thus no structural changes occur and heat can flow through the glass network without difficulty. However, the NBO increasing creates more thermal barriers in the glass structure, and therefore a smaller thermal diffusivity can be observed [19]. Differently, the hardness is more susceptible to large amount of Ba in the glass structure mostly because its larger atomic radii compared to that of B, i.e., Ba is 222 pm whereas B is 87 pm larger. To accommodate larger and heavier atoms such as Ba, the glass structure needs to expand at the expense of a weaker connection among all atoms participants in the glass network bondings and thus to a smaller hardness [21]. It is possible to identify two slope behaviour in the  $D$  vs.  $H_V$  plot, vide Fig. 5. The first one occurs for samples with BaO content  $\leq 25 \text{ mol}\%$ . Up to this limit, the addition of 5 mol% BaO reduces the thermal diffusivity of about 10%, whereas in the second slope this difference is of about 7% as 15 mol% BaO is added to the composition. This result also corroborates the increasing in molar volume  $V_{1g}$  per 1 g of oxygen as summarized in Table 2. Previous studies [22–24] claim that when the molar ratio  $\text{BaO}/\text{B}_2\text{O}_3$  is below 0.5, no NBO formation is observed. However, above this ratio,  $\text{BO}_3$  groups start to be prevalent in the glass network leading to NBO formation. According to Kroh-Moeh [25,26] the number of  $\text{BO}_4$  units is essentially dominant below 30 mol% of modifier element added to the borate glass compositions. In fact, this assumption corroborate our observation,

Table 3

Refractive index of BaBAI glasses as a function of BaO content measured in different wavelength.  $dn/dT$  is the refractive index variation with temperature, and  $\nu_d$  is the Abbe number.

Samples	Wavelength (nm)					$dn/dT$ ( $\times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )	$\nu_d$
	486 (F)	546 (e)	589 (D)	656 (C)	900		
20BaBAI	$1.565 \pm 0.001$	$1.5611 \pm 0.0006$	$1.5587 \pm 0.0004$	$1.5559 \pm 0.0004$	$1.5503 \pm 0.0006$	$1.698 \pm 0.002$	61.659
25BaBAI	$1.5825 \pm 0.0007$	$1.5788 \pm 0.0005$	$1.5763 \pm 0.0007$	$1.5729 \pm 0.0004$	$1.5674 \pm 0.0005$	$1.693 \pm 0.002$	60.292
30BaBAI	$1.6083 \pm 0.0007$	$1.6041 \pm 0.0003$	$1.6008 \pm 0.0002$	$1.5986 \pm 0.0005$	$1.5922 \pm 0.0004$	$1.686 \pm 0.002$	62.278
35BaBAI	$1.6259 \pm 0.0005$	$1.6206 \pm 0.0003$	$1.6186 \pm 0.0006$	$1.6151 \pm 0.0004$	$1.6090 \pm 0.0008$	$1.682 \pm 0.002$	57.463
40BaBAI	$1.6427 \pm 0.0004$	$1.6371 \pm 0.0004$	$1.6341 \pm 0.0004$	$1.6311 \pm 0.0006$	$1.6250 \pm 0.0007$	$1.682 \pm 0.001$	54.922

since for 30BaBAI glass sample the BaO/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio is 0.492 as showed in Table 1.

In Fig. 6 is depicted the transmission curve of a 2 mm thick 25BaBAI glass sample. It can be notice that about 80% of light is transmitted in the visible to near-infrared region (400–1000 nm). The ultraviolet transmission cut-off occurs at 200 nm. In the inset it is plotted the transmission curve in near infrared (2500–4000 nm) region for this sample. It is possible to observe a decrease in the transmission curve due to OH-group, which is usual for samples melted in air. These features were similar to all investigated samples.

The FTIR absorption curves present three main region, where the most intense bands are identified in Fig. 7. The first region in the range ~1600 to ~1150 cm<sup>-1</sup> displays two bands at ~1370 and ~1230 cm<sup>-1</sup> due to trigonal borate asymmetric bonding vibrations, i.e., BO<sub>3</sub> group. In the second FTIR region from ~1150 to ~800 cm<sup>-1</sup> is observed two bands at ~1040 and ~960 cm<sup>-1</sup> which are attributed to B—O bonds stretching vibrations of BO<sub>4</sub> units from tri, tetra, and penta borate group [17,27,28]. The band centered at 700 cm<sup>-1</sup> can be assigned to B—O—B deformation in the glass lattice, where a bridging oxygen is formed due to BO<sub>4</sub> and BO<sub>3</sub> units. The weak band evidenced at ~460 cm<sup>-1</sup> is associated to Ba—O bonds. This band keeps the same magnitude up to 35 mol% of BaO content and almost vanishes for sample 40BaBAI.

In Fig. 8 (a) it is showed the refractive index as a function of BaO content in the glass composition. Besides, the refractive index values decreases of about 1% for all samples as wavelength (*n* vs. *λ*) varied from 486 nm up to 900 nm. The refractive index values measured at 486 nm increased of about 5% from *n* = 1.565 (20BaBAI) to 1.643 (40BaBAI). These results are within those reported in literature [6,8]. In Fig. 8b is depicted the refractive index as a function of temperature (*n* vs. *T*) for sample 30BaBAI, that shows a linear increasing as temperature increases from 20 to 70 °C. *dn/dT* values were obtained from linear regression analysis, which values varied from 16.82 × 10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup> to 16.98 × 10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup>, being in good agreement with the values reported for several borate glasses [29]. The refractive index values, the temperature coefficients of refractive index (*dn/dT*) and the relative reciprocal dispersion or Abbe ratio *v<sub>e</sub>* = (*n<sub>e</sub>* - 1)/(*n<sub>F</sub>* - *n<sub>C</sub>*) are summarized in Table 3. The Abbe number indicate that BaBAI samples belong to dense crown glass family.

The rise in the refractive index values, due to the increasing BaO content in the sample compositions, can be ascribed to the formation of NBO's in the glass network. Since B—O bonds are covalents, the introduction of BaO in the glass network break such bondings leading to the appearance of ionic bonds, i.e. NBO's. The formation of NBO's induces an increasing of glass polarizability. These assumptions can be clarified by calculating molar refraction, *R<sub>M</sub>*, molar electronic polarizability, *α<sub>M</sub>*, and electronic polarizability of oxide ions, *α<sub>O<sup>2-</sup></sub>*, according to the following equations:

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V_M \quad (3)$$

$$\alpha_M = \left( \frac{3}{4\pi N_A} \right) R_M \quad (4)$$

$$\alpha_{O^{2-}} = \frac{\left( \frac{R_M}{2.52} - \sum \alpha_i \right)}{n_{O^{2-}}} \quad (5)$$

where *α<sub>i</sub>* is molar cation polarizability, *N<sub>A</sub>* is Avogadro number, and values of molar cation polarizability *α<sub>i</sub>* of Ba, B and A are *α<sub>Ba</sub>* = 1.563 Å<sup>3</sup>, *α<sub>B</sub>* = 0.003 Å<sup>3</sup> and *α<sub>A</sub>* = 0,054 Å<sup>3</sup> [30]. The electronic polarizability of oxide ions of BaBAI glass samples increases from 1.44 to 1.57 Å<sup>3</sup> as shown in Fig. 9. In addition it is noticeable an anomalous region between 25 and 30 mol% of BaO, indicating that structural change occurs.

In fact this behaviour is also observed in hardness values, and X-ray diffraction patterns. In conclusion, non-bridging oxygen appears as BaO is added to the glass composition, which in turn lead to a weakening of the chemical bondings and thus changing the glass physical properties.

#### 4. Conclusions

In this work we have prepared barium aluminoborate glasses melted below 1500 °C. Some compositions showed to be hygroscopic, although they have presented good optical quality. The non-hygroscopic samples are about 80% transparent in the visible and infrared region. FTIR measurements indicate the presence of trigonal and tetrahedral boron units. Oxygen electronic polarizability, glass molar volume and refractive index values corroborate structural results. Therefore, more NBO's in the glass structure, more thermal barriers appear, and a lower thermal diffusivity values are observed. Similar behaviour was observed on hardness values. In conclusion, the physical properties of BaBAI glass changes as BaO is added to the glass composition, that can be explained on the basis of non-bridging oxygen formation.

#### Acknowledgments

The authors are thankful to Brazilian Agencies FAPERJ and CAPES for the financial support.

#### References

- [1] K. Swapna, S. Mahamuda, A.S. Rao, M. Jayasimhadri, T. Sasikala, L.R. Moorthy, Optical absorption and luminescence characteristics of Dy<sup>3+</sup> doped zinc aluminobismuth borate glasses for lasing materials and white LEDs, *J. Lumin.* 139 (2013) 119–124.
- [2] L. Shamshad, G. Rooh, K. Kirdsiri, N. Srisittipokakun, B. Damdee, H. Kim, J. Kaewkhao, Photoluminescence and white light generation behavior of lithium gadolinium silicoborate glasses, *J. Alloys Compd.* 695 (2017) 2347–2355.
- [3] R. Bubnova, S. Krivovichev, S. Filatov, A. Egorysheva, Y. Kargin, Preparation, crystal structure and thermal expansion of a new bismuth barium borate, BaBi<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, *J. Solid State Chem.* 180 (2) (2007) 596–603.
- [4] K.L. Goetschius, M.A. Beuerlein, C.M. Bischoff, R.K. Brow, Dissolution behavior of ternary alkali-alkaline earth-borate glasses in water, *J. Non-Cryst. Solids* 487 (2) (2018) 12–18.
- [5] R. Zhang, P. Taskinen, Experimental investigation of liquidus and phase stability in the BaO–SiO<sub>2</sub> binary system, *J. Alloys Compd.* 657 (2016) 770–776.
- [6] S. Chen, D. Zhu, Phase formation and properties of the BaO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics prepared via an aqueous suspension route, *J. Alloys Compd.* 536 (2012) 73–79.
- [7] S. Kapoor, H.B. George, A. Betzen, M. Affatigato, S. Feller, Physical properties of barium borate glasses determined over a wide range of compositions, *J. Non-Cryst. Solids* 270 (1–3) (2000) 215–222.
- [8] S. Loos, F. Stuedel, B. Ahrens, S. Schweizer, Optical properties of down-shifting barium borate glass for CdTe solar cells, *Opt. Mater.* 41 (2015) 143–145.

- [9] S. Loos, F. Steudel, B. Ahrens, S. Schweizer, Temperature-dependent luminescence and energy transfer properties of  $Tb^{3+}$  and  $Eu^{3+}$  doped barium borate glasses, *J. Lumin.* 181 (2017) 31–35.
- [10] A. Khanna, A. Saini, B. Chen, F. González, C. Pesquera, Structural study of bismuth borosilicate, aluminoborate and aluminoborosilicate glasses by  $^{11}B$  and  $M^{27}$  AIAS NMR spectroscopy and thermal analysis, *J. Non-Cryst. Solids* 373–374 (2013) 34–41.
- [11] F. Steudel, S. Loos, B. Ahrens, S. Schweizer, Quantum efficiency and energy transfer processes in rare-earth doped borate glass for solid-state lighting, *J. Lumin.* 170 (2016) 770–777.
- [12] A. Saeed, Y. H. Elbashar, R. M. E. shazly, Optical properties of high density barium borate glass for gamma ray shielding applications, *Opt. Quant. Electron.* 48 (1).
- [13] L.D. Pye, V.D. Frechette, N.J. Kreidl, *Borate Glasses*, Springer US, 2012.
- [14] C. Gautam, A.K. Yadav, A.K. Singh, A review on infrared spectroscopy of borate glasses with effects of different additives, *ISRN Ceram.* 2012 (2012) 1–17.
- [15] H. Sholze, *Leverre: nature, structure et propriétés*, Springer-Verlag/Heidelberg, 1977.
- [16] M.L. Baesso, A.C. Bento, A. Andrade, E. Pecoraro, L. Nunes, T. Catunda, S. Gama, J.A. Sampaio, Absolute thermal lens method to determine fluorescence quantum efficiency and concentration quenching of solids, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 10545–10549.
- [17] A.A. Osipov, V.E. Eremyashev, A.S. Mazur, P.M. Tolstoi, L.M. Osipova, Coordination state of aluminum and boron in barium aluminoborate glass, *Glass Phys. Chem.* 42 (3) (2016) 230–237.
- [18] M.B. Volf, *Mathematical Approach to Glass (Glass Science and Technology)*, vol. 9, Elsevier Science Ltd, 1988.
- [19] M.L. Baesso, A.C. Bento, A.R. Duarte, A.M. Neto, L.C.M. Miranda, J.A. Sampaio, T. Catunda, S. Gama, F.C.G. Gandra,  $Nd_2O_3$  doped low silica calcium aluminosilicate glasses: thermomechanical properties, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 8112–8118 <https://doi.org/10.1063/1.370649>.
- [20] P. Zhao, S. Kroeker, J.F. Stebbins, Non-bridging oxygen sites in barium borosilicate glasses: results from  $^{11}B$  and  $N^{17}OMR$ , *J. Non-Cryst. Solids* 276 (1–3) (2000) 122–131.
- [21] M. Tiegel, R. Hosseinabadi, S. K. A. Herrmann, C. Rüssel, Young's modulus, vickers hardness and indentation fracture toughness of aluminosilicate glasses, *Ceram. Int.* 41 (6) (2015) 7267–7275.
- [22] W. Dell, P. Bray, S. Xiao,  $^{11}B$  NMR studies and structural modeling of  $-Na_2O-B_2O_3-SiO_2$  glasses of high soda content, *J. Non-Cryst. Solids* 58 (1) (1983) 1–16.
- [23] H. Eckert, Structural characterization of noncrystalline solids and glasses using solid state NMR, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 24 (3) (1992) 159–293.
- [24] J.F. Stebbins, E.V. Dubinsky, K. Kanehashi, K.E. Kelsey, Temperature effects on non-bridging oxygen and aluminum coordination number in calcium aluminosilicate glasses and melts, *Geochem. Cosmochim. Acta* 72 (3) (2008) 910–925.
- [25] J. Krogh-Moe, Structural interpretation of melting point depression in the sodium borate system, *Phys. Chem. Glasses* 3 (1962) 101.
- [26] J. Krogh-Moe, Interpretation of the infrared spectra of boron oxide and alkali borate glasses, *Phys. Chem. Glasses* 6 (1965) 46.
- [27] A. Abdelghany, A.H. Hammad, Impact of vanadium ions in barium borate glass, *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* 137 (2015) 39–44.
- [28] A.M. Abdelghany, H.A. ElBatal, L.K. Marei, Optical and shielding behavior studies of vanadium-doped lead borate glasses, *Radiat. Eff. Defect Solid* 167 (1) (2012) 49–58.
- [29] B. Taheri, A. M. F. W.D.S. John, J.P. Wicksted, R.C. Powell, Effects of the structure and composition of lead glasses on the thermal lensing of pulsed laser radiation, *J. Appl. Phys.* 71 (1992) 3693–3700.
- [30] V. Dimitrov, T. Komatsu, An interpretation of optical properties of oxides and oxide glasses in terms of the electronic polarizability and average single bond strength (review), *J. Univ. Chem. Technol. Metall.* 45 (2010) 219–250.